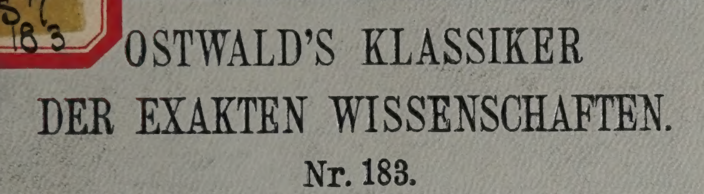


OSTWALD'S KLASSIKER
DER EXAKTEN WISSENSCHAFTEN.
Nr. 183.

ÜBER EINE NEUE CHEMISCHE THEORIE

VON

ARCHIBALD SCOTT COUPER

WILHELM ENGELMANN IN LEIPZIG

OSTWALDS KLASSIKER

DER

EXAKTEN WISSENSCHAFTEN

8. Gebunden.

Erschienen sind bis jetzt aus dem Gebiete der

Chemie und Mineralogie:

Nr. 1. **H. Helmholtz,** Erhalt. der Kraft. (1847.) 7. Taus. (60 S.) *M* —.80.

» 3. **J. Dalton u. W. H. Wollaston.** Abhandlg. zur Atomtheorie. (1803 … bdruck.

» 4 … twald.

» 8 … 1811 u. … *M* 1.20.

» 9 … -1842.)

» 1… ei neue … i. Text. … unver-

» 21 … lektro- … . Ost-

» 22 … esäure. … *M* 1.—.

» 23. **W. Hittorf,** Über die Wanderungen der Ionen während der Elektrolyse. (1853—1859.) II. Hälfte. Mit 1 Taf. Herausg. von W. Ostwald. 2., durchgesehene Auflage. (142 S.) *M* 1.50.

» 24. **Galileo Galilei,** Unterredungen und mathem. Demonstrationen über 2 neue Wissenszweige usw. (1638.) 3. u. 4. Tag, mit 90 Fig. im Text. Aus dem Italien. u. Latein. übersetzt und herausgegeben von A. von Oettingen. 2. Auflage. (141 S.) *M* 2.—.

» 25. —— Anhang zum 3. u. 4. Tag, 5. u. 6. Tag, mit 23 Fig. im Text. Aus dem Italienischen und Lateinischen übersetzt u. herausgegeben von A. von Oettingen. (66 S.) *M* 1.20.

» 26. **Justus Liebig,** Über die Konstitution d. organischen Säuren. (1838.) Herausgegeben von Herm. Kopp. (86 S.) *M* 1.40.

» 27. **Robert Bunsen,** Untersuchungen über die Kakodylreihe. (1837 bis 1843.) Herausgegeben von Adolf von Baeyer. Mit 3 Figuren im Text. (148 S.) *M* 1.80.

(34 S.) ℳ —.60.

» 68. **Lothar Meyer** und **D. Mendelejeff,** Abhandlgn. über das natürliche System der chemischen Elemente. (1864—1869 und 1869—1871.) Herausg. von Karl Seubert. Mit 1 Tafel. (134 S.) ℳ 2.40.

» 72. **G. Kirchhoff** und **R. Bunsen,** Chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen. (1860.) Herausg. von W. Ostwald. Mit 2 Tafeln und 7 Figuren im Text. (74 S.) ℳ 1.40.

OSTWALDS KLASSIKER

DER

EXAKTEN WISSENSCHAFTEN

8. Gebunden.

Erschienen sind bis jetzt aus dem Gebiete der

Chemie und Mineralogie:

Nr. 1. **H. Helmholtz,** Erhalt. der Kraft. (1847.) 7. Taus. (60 S.) *M* —.80.

» 3. **J. Dalton** u. **W. H. Wollaston.** Abhandlg. zur Atomtheorie. (1803 … bdruck.

» 4 … twald.

» 8 … 1811 u. … *M* 1.20.

» 9 … -1842.)

» 1 … ei neue … i. Text. … unver-

» 21 … lektro- … . Ost-

» 22 … esäure. … *M* 1.—.

» 23. **W. Hittorf,** Über die Wanderungen der Ionen während der Elektrolyse. (1853—1859.) II. Hälfte. Mit 1 Taf. Herausg. von W. Ostwald. 2., durchgesehene Auflage. (142 S.) *M* 1.50.

» 24. **Galileo Galilei,** Unterredungen und mathem. Demonstrationen über 2 neue Wissenszweige usw. (1638.) 3. u. 4. Tag, mit 90 Fig. im Text. Aus dem Italien. u. Latein. übersetzt und herausgegeben von A. von Oettingen. 2. Auflage. (141 S.) *M* 2.—.

» 25. —— Anhang zum 3. u. 4. Tag, 5. u. 6. Tag, mit 23 Fig. im Text. Aus dem Italienischen und Lateinischen übersetzt u. herausgegeben von A. von Oettingen. (66 S.) *M* 1.20.

» 26. **Justus Liebig,** Über die Konstitution d. organischen Säuren. (1838.) Herausgegeben von Herm. Kopp. (86 S.) *M* 1.40.

» 27. **Robert Bunsen,** Untersuchungen über die Kakodylreihe. (1837 bis 1843.) Herausgegeben von Adolf von Baeyer. Mit 3 Figuren im Text. (148 S.) *M* 1.80.

Nr. 28. **L. Pasteur,** Über die Asymmetrie bei natürlich vorkommenden organischen Verbindungen. (1860.) Übersetzt und herausgegeben von M. u. A. Ladenburg. Zweiter, durchgesehener Abdruck. (36 S.) ℳ —.60.

» 29. **L. Wilhelmy,** Über das Gesetz, nach welchem die Einwirkung der Säuren auf den Rohrzucker stattfindet. (1850.) Herausgegeben von W. Ostwald. (47 S.) ℳ —.80.

» 30. **S. Cannizzaro,** Abriss eines Lehrganges d. theoret. Chemie, vorgetr. an der k. Universität Genua. (1858.) Übersetzt von Dr. Arthur Miolati a. Mantua. Herausg. v. Lothar Meyer. (61 S.) ℳ 1.—.

» 34. **R. Bunsen** und **H. E. Roscoe,** Photochemische Untersuchungen. (1855—1859.) Erste Hälfte. Herausgeg. von W. Ostwald. Mit 13 Figuren im Text. (96 S.) ℳ 1.50.

» 35. **Jacob Berzelius,** Versuch, die bestimmten und einfachen Verhältnisse aufzufinden, nach welchen die Bestandteile der unorganischen Natur miteinander verbunden sind. (1811—1812.) Herausgegeben von W. Ostwald. (218 S.) ℳ 3.—.

» 38. **R. Bunsen** und **H. E. Roscoe,** Photochemische Untersuchungen. (1855—1859.) II. Hälfte. Herausgegeben v. W. Ostwald. Mit 18 Figuren im Text. (107 S.) ℳ 1.60.

» 40. **A. L. Lavoisier** u. **P. S. de Laplace,** Zwei Abhandlungen über die Wärme. (Aus den Jahren 1780 u. 1784.) Herausg. von J. Rosenthal. Mit 13 Figuren im Text. (74 S.) ℳ 1.20.

» 42. **A. v. Humboldt** u. **J. F. Gay-Lussac,** Abhandl. über d. Volumgesetz gasförm. Verbindgn. Herausg. v. W. Ostwald. (42 S.) ℳ —.60.

» 44. Das Ausdehnungsgesetz der Gase. Abhandlungen von **Gay-Lussac, Dalton, Dulong** u. **Petit, Rudberg, Magnus, Regnault.** (1805-1842.) Herausgeg. von W. Ostwald. Mit 33 Textfig. (212 S.) ℳ 3.—.

» 45. **Humphry Davy,** Elektrochemische Untersuchungen. Vorgelesen in d. königl. Societät zu London als Bakerian Lecture am 20. Nov. 1806 und am 19. Nov. 1807. Herausgeg. von W. Ostwald. Mit 1 Tafel. (92 S.) ℳ 1.20.

» 52. **Aloisius Galvani,** Abhandlung üb. d. Kräfte der Elektrizität bei der Muskelbewegung. (1791.) Herausgegeben v. A. J. v. Oettingen. Mit 21 Fig. auf 4 Tafeln. (76 S.) ℳ 1.40.

» 56. **Ch. Blagden,** Die Gesetze der Überkaltung und Gefrierpunktserniedrigung. 2 Abhandlungen. (1788.) Herausgegeben von A. J. v. Oettingen. (49 S.) ℳ —.80.

» 57. **Fahrenheit, Réaumur, Celsius,** Abhandlungen über Thermometrie. (1724, 1730—1733, 1742.) Herausgeg. von A. J. v. Oettingen. Mit 17 Textfiguren. (140 S.) ℳ 2.40.

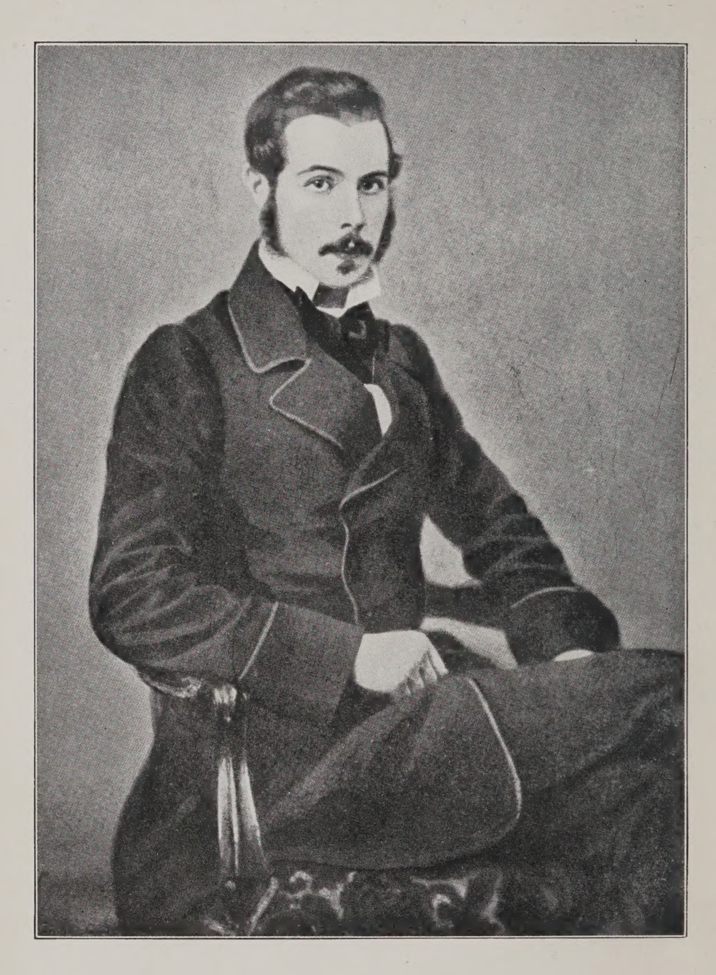
» 58. **Carl Wilhelm Scheele,** Chemische Abhandlung von der Luft und dem Feuer. (1777.) Herausgeg. von W. Ostwald. Mit 5 Textfiguren. (112 S.) ℳ 1.80.

» 66. **J. W. Doebereiner** und **Max Pettenkofer,** Abhandlungen über die Anfänge des natürlichen Systems der chemischen Elemente, nebst einer geschichtlichen Übersicht der Weiterentwickelung der Lehre von den Triaden der Elemente. Herausgeg. von Lothar Meyer. (34 S.) ℳ —.60.

» 68. **Lothar Meyer** und **D. Mendelejeff,** Abhandlgn. über das natürliche System der chemischen Elemente. (1864—1869 und 1869—1871.) Herausg. von Karl Seubert. Mit 1 Tafel. (134 S.) ℳ 2.40.

» 72. **G. Kirchhoff** und **R. Bunsen,** Chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen. (1860.) Herausg. von W. Ostwald. Mit 2 Tafeln und 7 Figuren im Text. (74 S.) ℳ 1.40.

Ostwalds Klassiker Nr. 183.



Arch^{d} S. Couper

Verlag von Wilhelm Engelmann in Leipzig.

Über eine neue chemische Theorie

von

Archibald Scott Couper

Herausgegeben

von

Richard Anschütz

Mit einem Bilde A. S. Coupers

Leipzig
Verlag von Wilhelm Engelmann
1911

Über eine neue chemische Theorie*).

Von

A. S. Couper [1]).

Ich habe die Ehre, der Akademie die Grundzüge einer neuen chemischen Theorie darzulegen, die ich für die organischen Verbindungen vorschlage.

Ich gehe bis zu den Elementen selbst zurück, deren gegenseitige Verwandtschaften ich untersuche. Diese Untersuchung genügt meiner Ansicht nach zur Erklärung aller chemischen Verbindungen, ohne daß man zu unbekannten Grundannahmen oder willkürlichen Verallgemeinerungen seine Zuflucht zu nehmen braucht.

Ich unterscheide zwei Arten von Verwandtschaft:

1. die Gradverwandtschaft (l'affinité de degré),
2. die Wahlverwandtschaft (l'affinité élective).

Gradverwandtschaft nenne ich die Verwandtschaft, die ein Element auf ein anderes ausübt, mit dem es sich nach mehreren bestimmten Verhältnissen (proportions) vereinigen kann. Wahlverwandtschaft nenne ich die Verwandtschaft, die zwischen verschiedenen Elementen mit verschiedener Intensität stattfindet. Betrachtet man z. B. den Kohlenstoff, so finde ich, daß er sein Verbindungsvermögen in zwei Graden ausübt. Diese Grade sind durch CO_2 und CO_4 verkörpert, d. h. durch das Kohlenoxyd und die Kohlensäure; wenn man nämlich für das Äquivalentgewicht des Kohlenstoffs und des Sauerstoffs die Zahlen 12 und 8 annimmt [2]).

Was seine Wahlverwandtschaften betrifft, so entfernt sich der Kohlenstoff von den anderen Elementen und zeigt sozu-

---

*) Erste kurze Mitteilung: Compt. rend. **46,** 1157—1160 (14 Juin 1858). Die Übersetzung ist mit geringen Abänderungen Lieb. Ann. **110,** 46—51 (Heft I, ausgegeben den 16. April 1859) entnommen.

sagen eine eigenartige Physiognomie. Die Wahlverwandtschaft des Kohlenstoffs ist namentlich durch folgende Züge gekennzeichnet:

1. Er verbindet sich mit gleichen Äquivalentzahlen Wasserstoff, Chlor, Sauerstoff, Schwefel u. a., Elemente, die sich gegenseitig vertreten können, um das Verbindungsvermögen des Kohlenstoffs zu befriedigen.

2. Er verbindet sich mit sich selbst.

Diese beiden Eigenschaften des Kohlenstoffs genügen, meiner Ansicht nach, um alle Eigentümlichkeiten zu erklären, die die organische Chemie darbietet. Auf die zweite[3]) Eigenschaft ist, wie ich glaube, hier zum erstenmal aufmerksam gemacht worden. Nach meiner Ansicht gibt sie Aufschluß über die wichtige und seither unerklärte Tatsache der Anhäufung der Kohlenstoffmoleküle in den organischen Verbindungen. In den Verbindungen, in denen 2, 3, 4, 5, 6 usw. Kohlenstoffmoleküle aneinander gebunden sind, ist es der Kohlenstoff, der dem Kohlenstoff als Band dient.

Es ist nicht der Wasserstoff, der die Elemente der organischen Substanzen zusammenhalten kann. Denn hätte der Wasserstoff wie der Kohlenstoff das Vermögen, sich mit sich selbst zu verbinden, so müßten sich Verbindungen wie H^4Cl^4, H^6Cl^6, H^8Cl^8 darstellen lassen.

Was den Sauerstoff[4]) betrifft, so nehme ich an, daß ein Atom dieses Körpers in Verbindung eine mächtige Verwandtschaft auf ein zweites Sauerstoffatom ausüben kann, das selbst wieder mit einem anderen Element verbunden ist. Diese Verwandtschaft wird beeinflußt durch die Stellung der Elemente in der elektrischen Reihe, mit denen sich die Sauerstoffatome zusammengelagert haben. Die folgenden Entwicklungen werden das, was ich hierunter verstehe, deutlicher machen.

Das höchste Verbindungsvermögen, das man für den Kohlenstoff kennt, ist das des zweiten Grades, nämlich 4.

Das Verbindungsvermögen des Sauerstoffs ist durch 2 ausgedrückt.

Alle Verbindungen des Kohlenstoffs lassen sich auf zwei Typen zurückführen. Der eine wird ausgedrückt durch das Symbol

$$nCM^4,$$

der andere durch das Symbol

$$nCM^4 - mM^2$$

wo $m < n$ ist, oder auch durch

$$nCM^4 + mCM^2,$$

wo n Null werden kann[5]). Als Beispiele für den ersten Typus lassen sich die Alkohole, die fetten Säuren, die Glykole u. a. anführen.

Methylalkohol und Äthylalkohol haben die Formeln[6]):

$$C\begin{cases}O\cdots OH\\ H^3\end{cases},\qquad\qquad \begin{array}{l} C\begin{cases}O\cdots OH\\ H^2\end{cases}\\ \vdots \\ C\cdots\cdots H^3.\end{array}$$

Man sieht leicht, daß in dem Methylalkohol die Verbindungsgrenze für den Kohlenstoff gleich 4 ist, da der Kohlenstoff darin mit 3 Atomen Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff verbunden ist. Dieses Sauerstoffatom, dessen Verbindungsvermögen gleich 2 ist, ist wiederum mit einem anderen Sauerstoffatom vereinigt, das seinerseits mit einem Atom Wasserstoff verbunden ist.

In dem Äthylalkohol befriedigt ein jedes der beiden Kohlenstoffatome sein Verbindungsvermögen einerseits durch Vereinigung mit 3 Atomen Wasserstoff oder Wasserstoff und Sauerstoff, und andererseits durch Vereinigung mit dem anderen Atom Kohlenstoff. Der Sauerstoff ist darin in derselben Weise gebunden, wie bei dem vorhergehenden Beispiel. Diese Fälle zeigen uns, wie der Kohlenstoff dem ersten Typus entsprechende Verbindungen bildet. Jedes Kohlenstoffatom ist dem zweiten Verbindungsgrad entsprechend mit anderen Atomen vereinigt.

In dem Propylalkohol,

$$\begin{array}{l} C\begin{cases}O\cdots OH\\ H^2\end{cases}\\ \vdots \\ C\cdots H^2\\ | \\ C\cdots H^3,\end{array}$$

ist das Verbindungsvermögen des in der Mitte gelegenen Kohlenstoffatoms für den Wasserstoff auf 2 reduziert, weil es mit jedem der beiden anderen Kohlenstoffatome chemisch verbunden ist.

Die Konstitution der anderen Alkohole wird durch Formeln ausgedrückt, die den eben aufgestellten ganz analog sind.

Die Konstitution des Äthers wird dargestellt durch die Formel

$$\begin{array}{lcr} C\left\{\begin{matrix} O \cdots\cdots\cdots \\ H^2 \end{matrix}\right. & & \left.\begin{matrix} O \\ H^2 \end{matrix}\right\}C \\ \vdots & & \vdots \\ C \cdots H^3 & & H^3 \cdots C. \end{array}$$

Die Ameisensäure ist

$$C\left\{\begin{matrix} O \cdots\cdots OH \\ O^2 \\ H, \end{matrix}\right.$$

die Essigsäure

$$\begin{array}{l} C\left\{\begin{matrix} O \quad OH \\ O^2 \end{matrix}\right. \\ \vdots \\ C \cdots H^3 . \end{array}$$

Die Konstitution des Glykols wird dargestellt durch die Formel

$$\begin{array}{l} C\left\{\begin{matrix} O \cdots\cdots OH \\ H^2 \end{matrix}\right. \\ \vdots \\ C\left\{\begin{matrix} H^2 \\ O \cdots\cdots OH, \end{matrix}\right. \end{array}$$

die der Oxalsäure durch die Formel

$$\begin{array}{l} C\left\{\begin{matrix} O \cdots\cdots OH \\ O^2 \end{matrix}\right. \\ \vdots \\ C\left\{\begin{matrix} O^2 \\ O \cdots\cdots OH, \end{matrix}\right. \end{array}$$

oder, wenn man den negativen Sauerstoff an einem der Pole des Moleküls anhäufen will, durch die Formel[6]):

$$\begin{array}{l} C\left\{\begin{matrix} O^2 \\ O^2 \end{matrix}\right. \\ \vdots \\ C\left\{\begin{matrix} O \cdots\cdots OH \\ O \cdots\cdots OH . \end{matrix}\right. \end{array}$$

Wie dem auch sei, so sieht man nach dieser Theorie, daß in der Konstitution der organischen Säuren, die dem ersten

Typus angehören, die Anwesenheit von 2 Atomen Sauerstoff notwendig ist. Diese beiden Sauerstoffatome müssen direkt mit dem Kohlenstoff vereinigt sein und neben dem negativen Sauerstoff liegen, das heißt neben solchem Sauerstoff, der Sauerstoff festhält, der durch seine Verbindung mit 1 Atom eines verhältnismäßig elektropositiven Elements sich in einem elektropositiven Zustand befindet. Die Anwesenheit von 2 solchen Sauerstoffatomen, sage ich, ist nötig, damit der negative Sauerstoff sich in dem elektrischen Zustande befinde, der den Körpern die Eigenschaften erteilt, die im allgemeinen als die der Säuren bezeichnet werden.

Es ist dies ein besonderer Fall eines allgemeinen Gesetzes. Denn man kann nach meiner Theorie einsehen, wie der elektropositive oder elektronegative Wert der Elemente den elektropositiven oder elektronegativen Wert der anderen Elemente wechselseitig abändert und bedingt.

Dieses Gesetz ist von der elektrochemischen Hypothese verschieden, die die Chemiker früher verteidigten, die aber niemals bei ihren Ansichten über die organischen Verbindungen vollständige Anwendung finden konnte; während im Gegensatz dazu das von mir aufgestellte Gesetz mit der Anwendung der von mir vorgeschlagenen Theorie auf die Tatsachen im vollkommensten Einklang steht.

Ich habe nur noch hinzuzufügen, wie ich die Salicylsäure und das Salicyltrichlorophosphat auffasse, das ich in einer der Akademie in ihrer letzten Sitzung vorgelegten Arbeit kennen lehrte.

Salicylsäure [7]

$$C\begin{cases} C \cdots H^2 \\ C \cdots H \end{cases}$$
$$\vdots$$
$$C\begin{cases} C \cdots H \\ C \cdots O \cdots OH \end{cases}$$
$$\vdots$$
$$C\begin{cases} O^2 \\ O \cdots OH \end{cases}$$

Salicyltrichlorophosphat

$$C\begin{cases} C \cdots H^2 \\ C \cdots H \end{cases}$$
$$\vdots$$
$$\left.\begin{matrix} C\begin{cases} C \cdots H \\ C \cdots O \cdots O \end{cases} \\ \vdots \\ C\begin{cases} O^2 \\ O \cdots\cdots O \end{cases} \end{matrix}\right\} PhCl^3$$

Diese Formeln genügen für jetzt, um meine Ansichten über die Konstitution der Körper anzudeuten.

Über eine neue chemische Theorie*) von A. S. Couper.

Das Ziel der Chemie ist ihre Theorie. Die Theorie ist der Führer, der uns bei den chemischen Untersuchungen leitet [8]). Es ist daher von der größten Wichtigkeit, festzustellen, ob die augenblicklich bei den Chemikern geltenden Theorien zur Erklärung der chemischen Erscheinungen ausreichen oder zum wenigsten auf die richtigen Prinzipien aufgebaut sind, die jede wissenschaftliche Untersuchung leiten sollten.

Unter den neuerdings entwickelten Theorien befindet sich eine, die ihrer scheinbar zahlreichen Vorzüge halber ganz besonders eingehend untersucht zu werden verdient. Es scheint uns, daß die Wissenschaft durch eine solche Prüfung nur gewinnen kann, mag diese Prüfung neue Beweise zugunsten der betreffenden Theorie beibringen, oder mag sie im Gegenteil deren Unzulänglichkeit und ihre Gefahren für den Fortschritt der Wissenschaft nachweisen. Ich meine die von *Gerhardt* verteidigte Typentheorie.

Dieses System überrascht sowohl durch die Breite seiner Grundlage als durch die logische Art seines Aufbaues. Man hat es bekämpft, auf Grund weniger weitreichender Theorien und einer einseitigen Wertschätzung gewisser chemischer Reaktionen. Diese Angriffe haben die Stellung des unitarischen Systems nicht geschwächt, sondern es in einem noch vorteilhafteren Lichte gezeigt.

Je großartiger diese Theorie ist, um so notwendiger bedarf sie der strengen Prüfung. Denn nichts ist der Forschung schädlicher als der blinde Glaube an die Überlieferung. Ein verständiger Glaube setzt eine Prüfung der etwa bestehenden Zweifel voraus.

---

*) Ausführliche Abhandlung: The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. Vol. 16. Nr. 108. November 1858, pag. 104—116, von *Couper* ins Französische übersetzt und mit einigen Zusätzen versehen: Annales de Chimie et de Physique [3], **53,** 469—489 (1858). Die Zusätze sind in der deutschen Übersetzung hervorgehoben.

Bei der Übersetzung schwieriger Stellen dieser Abhandlung hatte ich mich des Rates meiner verehrten Kollegen und Freunde *Alexander Crum Brown* in Edinburgh und *Heinrich Debus* in Cassel zu erfreuen, deren Teilnahme an meinen *Couper*-Forschungen ich nicht dankbar genug anerkennen kann. *Rich. Anschütz.*

Jede gute Theorie muß zwei Bedingungen erfüllen:

1. Es muß bewiesen werden, daß sie mit der Erfahrung übereinstimmt.

2. Sie muß nicht weniger philosophisch richtig sein.

Ich gebe zu, daß die unitarische Theorie in der Mehrzahl der Fälle mit der Erfahrung übereinstimmt, das heißt, es widersprechen ihr nicht viele wissenschaftliche Tatsachen.

Allein die folgenden Bemerkungen beweisen doch, daß diese Bedingung nur teilweise erfüllt ist.

1. Die Peroxyde passen nicht in zufriedenstellender Weise in die Typen.

2. Das Prinzip der Doppelzersetzung läßt sich auf die Umwandlung des Schwefelsäureanhydrids in Schwefelsäurehydrat durch Einwirkung eines Moleküls Wasser nicht gut anwenden: die Formeln dieser beiden Substanzen sind nach *Gerhardt* in freiem Zustand $O \cdot SO^2$ und H^2O. Miteinander verbunden, werden sie einfach zu SH^2O^4.

Dieselbe Bemerkung kann man in bezug auf die Kohlensäure machen.

Bei diesen Tatsachen vermißt man die Folgerichtigkeit *Gerhardts*. Da die Dampfdichte dieser Körper in freiem Zustande dieselbe ist, wie in gebundenem, so mag ihn dies verhindert haben, die Formeln der wasserfreien Säuren zu verdoppeln. Die Typen *Gerhardts* sind wesentlich Doppelzersetzungstypen, dieses Beispiel einer einfachen Addition vermindert etwas den sonst so großen logischen Wert dieses Systems.

Hat man diese Ausnahmen einmal festgestellt, so mag man im übrigen die empirische Wahrheit dieser Theorie zugeben.

Wir müssen noch prüfen, ob diese Theorie die nicht weniger wichtige Bedingung erfüllt, sich im Einklang mit den Grundsätzen der Philosophie zu befinden*).

Die Philosophie verlangt, daß eine Theorie eine möglichst große Zahl von Tatsachen auf eine möglichst einfache Weise erklärt.

Indem wir eine Theorie darauf hin prüfen, müssen wir folgende drei Punkte untersuchen:

1. Ihre Tragweite;
2. die Erklärung, die sie von den Tatsachen gibt;
3. die Art und Weise dieser Erklärung.

---

*) Dieser Satz fehlt in der englischen Abhandlung.

Was den ersten Punkt betrifft, so vergleicht die Typentheorie in gewisser Hinsicht jede chemische Verbindung mit jeder anderen. Das ist scheinbar ein Vorzug dieser Theorie. Prüfen wir sie jedoch eingehender, so zeigt es sich, daß dieser Vorzug für sie verhängnisvoll wird.

Denn der Vergleichspunkt, den sie annimmt, ist von Grund aus falsch.

Was den zweiten Punkt anlangt, so erklärt sie die Tatsachen überhaupt nicht, folglich ist die eigentlich wesentlichste Bedingung unserer Prüfung nicht erfüllt.

Da die zweite Bedingung nicht erfüllt ist, so wird die dritte gegenstandslos.

Wie kommt es, daß die *Gerhardt*sche Theorie sich diesen beiden wichtigsten Bedingungen nicht fügt?

Weil sie auf einem alten verderblichen Grundsatze beruht, der ehemals die Wissenschaft um Jahrhunderte aufgehalten hat. Sie geht von einer Verallgemeinerung aus und leitet davon die einzelnen Fälle ab. Allein man kann nicht in den Grenzen einer chemischen Abhandlung eine Erörterung über eine rein metaphysische Frage anstellen. Nichtsdestoweniger kann die *Gerhardt*sche Theorie nur auf metaphysischem Felde bekämpft werden, denn nur unter Verwerfung eines allgemeinen Prinzips der wissenschaftlichen Forschung kann sie aufgestellt werden.

Die Verallgemeinerung, die die Grundlage von *Gerhardt*s System bildet, läßt sich nicht durch einen allgemeinen Typus ausdrücken, der wirklich existiert. $n \cdot O{}^{H}_{H}$, von dem *Gerhardt* alle chemischen Verbindungen ableitet, ist an sich unbekannt, da es weder in einer bestimmten Verbindung enthalten ist, noch aus einer solchen erhalten werden kann. Was man jedoch von einem Typus verlangen kann, ist, daß er wenigstens in sich selbst ein Beispiel für das gibt, was er darstellen soll. Nun stellt das »n« des Typus den Begriff der unbestimmten Vielheit des $O{}^{H}_{H}$ dar. Aber nicht ein einziges Beispiel der Existenz eines Multiplums von $O{}^{H}_{H}$ ist erwiesen, noch viel weniger ist bewiesen, daß unendlich viele dieser Substanzen in endlichen Reihen bestehen oder bestehen können[9]).

Die Vollkommenheit oder Unvollkommenheit eines Typus, der den allgemeinen Begriff verkörpern soll, ist jedoch eine Sache von verhältnismäßig untergeordneter Bedeutung. Das in

dieser Verallgemeinerung enthaltene Prinzip selbst ist verderblich.

Wollte man dieses Prinzip auf die Ereignisse des gewöhnlichen Lebens anwenden, so würde man es einfach absurd finden. Man stelle sich einmal vor, daß jemand die Bildung von Buchstaben zu Worten, die ein Buch bilden, in ein System bringen wollte. Wenn er damit anfinge, die Behauptung aufzustellen, daß er ein gewisses Wort entdeckt habe, das als Typus dienen könne, und von dem man durch Substitution und doppelten Austausch alle anderen ableiten könne, daß er auf diesem Wege nicht nur neue Worte zu bilden vermöge, sondern auch neue Bücher und diese in endloser Zahl, daß dieses Wort sich vortrefflich eigene, alle anderen damit zu vergleichen, daß das ganze Verfahren nur mit geringen Schwierigkeiten verknüpft sei, die ohne Zwang leicht überwunden werden könnten, so würde dieser Mensch sicherlich eine empirische Wahrheit feststellen. Zu gleicher Zeit aber würde diese Methode, vom Standpunkte des gesunden Menschenverstandes aus beurteilt, eine Albernheit sein. Allein ein Prinzip, das der gesunde Menschenverstand als eine Albernheit verurteilt, ist, philosophisch betrachtet, falsch und ein wissenschaftlicher Mißgriff.

Wir wollen annehmen, daß das die Basis dieses Systems bildende Buch ein deutsches gewesen wäre, in dem alle Wörter aus mindestens zwei Buchstaben bestanden hätten, so wäre selbst in dieser Sprache die Annahme, die Worte seien das Ergebnis von Reihen doppelter Umsetzungen, lächerlich.

Die unfehlbar sichere Methode, irgend eine Wahrheit aufzufinden, die Verstand und Vernunft zu entdecken überhaupt fähig sind, ist stets eine und dieselbe. Sie besteht darin, jede Verallgemeinerung beiseite zu lassen, auf die ersten Prinzipien zurückzugehen und sich nur von diesen leiten zu lassen. So ist es im gemeinen Leben, und so ist es auch in der Wissenschaft.

Um den Aufbau der Worte zu verstehen, muß man auf ihre unzerlegbaren Elemente, die Buchstaben, zurückgehen und sorgfältig deren Sinn und Bedeutung untersuchen.

Nachdem wir dies erforscht haben, ist die Zusammensetzung von jedem Wort offenbart. Es ist nützlich, sich des Parallelismus zu erinnern, der zwischen der chemischen Forschung und der auf anderen Gebieten des Wissens besteht. Die Vernachlässigung dieser Vorsicht ist der Grund, daß man in der Chemie

sehr oft falsche und unbeständige Theorien verteidigt und einen verkehrten Weg verfolgt hat.

In der Mathematik geht man nicht von Verallgemeinerungen, sondern von Axiomen aus. In der Metaphysik arbeitete *Descartes* mit der analytischen Methode, bis er glaubte, er könne eine Urmaterie erkennen, über die hinaus ein weiteres Vordringen unmöglich sei. Darauf untersuchte er die Kräfte dieser letzten Elemente und schritt dann erst synthetisch vor. Die Anerkennung, die diese Methode fand, veranlaßte die Wiedergeburt der Wissenschaften und der Philosophie.

Andererseits kann man fragen, wohin wird *Gerhardt* durch seine Verallgemeinerung von *Williamson*s Verallgemeinerung geführt: Er kommt mit Notwendigkeit zu einer Schlußfolgerung, die sein logischer Verstand klar einsah, er verzichtet auf die Erklärung der Körper aus ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften, er hält es für geboten, die Chemie auf eine systematische Anordnung der Substanzen nach ihren Zersetzungen zu beschränken, und verneint die Möglichkeit, ihre molekulare Konstitution zu verstehen. Kann eine solche Betrachtung die Wissenschaft fördern? Würde es nicht verständig sein, daß man auf Grund dieses »Veto« gänzlich auf chemische Untersuchungen verzichtete?

Derartige Erwägungen führten von selbst zur Aufsuchung anderer Theorien, die besser die an eine solche zu stellenden Anforderungen erfüllten. Darunter befindet sich eine, der von einer Reihe ausgezeichneter Chemiker gehuldigt wird, und die daher nicht mit Stillschweigen übergangen werden darf. Es ist das die Theorie, nach der sich gewisse organische Verbindungen, wie einfache Substanzen der anorganischen oder Mineralchemie verhalten, indem sie dieselbe Rolle wie die letzteren spielen. Man nennt sie Radikale und nimmt ihre Existenz in allen organischen Verbindungen an.

An diese Theorie schließt sich eine andere Lehre an, die viele Verbindungen als gepaart, durch Addition gebildet, beschreibt.

Es ist unmöglich, hier auf eine ausführliche Kritik dieser Theorie einzugehen. Ich muß mich beschränken, darauf hinzuweisen, daß diese Lehre nicht nur eine ganz unfruchtbare Ausdrucksweise darstellt, sondern die Wissenschaft geradezu schädigt. Denn sie hemmt die wissenschaftliche Forschung durch die Annahme, daß diesen »Quasi-Elementen« eine letzte unbekannte Bindekraft zukommt, für die es keine Erklärung gibt.

Indem sie Substanzen den Charakter von Elementen, von letzten Kräften zuschreibt, von denen man weiß, daß sie es nicht sind, hemmt sie die wissenschaftlichen Untersuchungen gerade an dem Punkt, an dem man Aufklärung verlangt.

Die Wissenschaft fordert vielmehr strenges Festhalten an einem dieser Betrachtungsweise direkt entgegengesetzten Prinzip. Dieses Prinzip, ohne das die wissenschaftlichen Untersuchungen keinen Schritt vorwärts kommen, besagt: das Ganze ist der Inbegriff seiner Teile.

Gibt man dies zu, so folgt daraus, daß es für die Einheit und für den Fortschritt der Wissenschaft unbedingt nötig ist, diese Körper, die man zusammengesetzte Radikale nennt, wie andere Verbindungen aufzufassen, als solche, die keine geheimnisvolle Kraft enthalten, und damit anzunehmen, daß die Eigenschaften dieser sogenannten »Quasi-Elemente« von den Eigenschaften der individuellen Elemente abhängen, die sie zusammensetzen.

Auch ist die Lehre der durch Addition gepaarten Substanzen kein Fortschritt über die soeben von mir betrachtete Theorie. Denn jene Lehre greift zu dem einfachen Mittel, gewisse Verbindungen womöglich in zwei eingebildete Teile zu zerlegen, von denen der eine oder beide Teile bereits bekannt sind. Hierauf erzählt sie uns, daß diese beiden Teile in der Verbindung sind. Wie sie aber vereinigt sind, welche Kraft sie zusammenhält, danach wird nicht gefragt. Ist diese Erklärung nicht willkürlich? Lehrt sie uns etwas? Ist das Wissenschaft?

Man möge mir nunmehr gestatten, einige Betrachtungen darzulegen, die zu einer rationellen Theorie der chemischen Verbindungen hinleiten sollen.

Da alles von der angewandten Untersuchungsmethode abhängt, so wird es zunächst nötig sein, eine zuverlässige Methode zu ermitteln. Ist die Methode gut, und wird sie gewissenhaft angewendet, so dürfen wir auf sichere und befriedigende Ergebnisse rechnen. Taugt sie dagegen nichts, so ist auch das Ergebnis wertlos. Glücklicherweise ist es weder schwer, eine befriedigende Methode aufzufinden, noch bietet ihre Anwendung Schwierigkeiten.

Der Grundsatz, der alle Forschungen leiten sollte, ist immer ein und derselbe. Es ist der Grundsatz zu analysieren, bis es unmöglich ist, noch einfachere Elemente zu erhalten, und dann alle Eigenschaften und Kräfte der abgeschiedenen Elemente zu unter-

suchen. Wenn alle Eigenschaften und Kräfte der betreffenden Elemente bekannt sind, dann wird es möglich sein, die Konstitution der Verbindungen zu erkennen, die durch Vereinigung dieser Elemente entstehen.

Es ist daher bei chemischen Untersuchungen, um sich mit den verschiedenen Eigenschaften und Funktionen der betreffenden Elemente bekannt zu machen, notwendig:

1. Die ganze Chemie einheitlich aufzufassen.

2. Jede bekannte Verbindung zu prüfen und sich über den Charakter, die Funktionen und die Eigenschaften jedes Elementes in jeder Verbindung, unter allen Gesichtspunkten und unter den verschiedensten Bedingungen Rechenschaft zu geben.

Durch einen Vergleich der verschiedenen Körper miteinander sind wir imstande, die Rolle zu erkennen, die jedes Element für sich spielt.

3. Die allen Elementen gemeinsamen und jedem Element speziell zukommenden Eigenschaften zu bestimmen.

Diese Methode ist wesentlich verschieden von der, welche eine Körperklasse als Mittel wählt, unsere Ansichten über die Eigenschaften der übrigen einzuschränken, und welche nur die Eigenschaften jener Klasse bei den übrigen berücksichtigt.

Ich werde jetzt dazu übergehen, darzulegen, wie die umfassende Anwendung meiner Methode zu einer rationellen Theorie der Chemie führt.

Man hat gefunden, daß allen Elementen eine charakteristische Eigenschaft gemeinsam ist. Man hat diese Eigenschaft chemische Affinität genannt. Sie stellt sich uns in zwei verschiedenen Äußerungen dar:

1. als Wahlverwandtschaft,

2. als Gradverwandtschaft[2]).

Die Wahlverwandtschaft ist die eigenartige Verwandtschaft, die die Elemente für einander zeigen, das eine für das andere, so der Kohlenstoff für den Sauerstoff, für das Chlor, für den Wasserstoff usw.

Die Gradverwandtschaft ist die Verwandtschaft, die sich zwischen zwei Elementen in multiplen Proportionen äußert; es sind die Grenzen, innerhalb deren sich die Elemente verbinden. So stellen z. B. C^2O^2 und C^2O^4 die Verwandtschaftsgrade von Kohlenstoff gegenüber Sauerstoff dar*). Man kann C^2O^2 als

*) Ann. Chim. Phys. (1858) [3] **53,** 476, Zeile 4 von unten steht irrtümlich »Hydrogène« statt »Oxygène«.

den ersten Grad, C^2O^4 als den zweiten Grad bezeichnen, und, da ein höherer Grad als dieser für den Kohlenstoff nicht bekannt ist, als seine höchste Verwandtschaft oder die Grenze seiner Verbindungsfähigkeit. Die Gradverwandtschaft für ein Element kann unter Umständen nur eine Stufe sein. Ein Element kann aber auch — und dies ist gewöhnlich der Fall — mehr als einen Affinitätsgrad aufweisen.

Hier haben wir es also mit einer allen Elementen innewohnenden Eigenschaft zu tun, deren Beseitigung die Zerstörung des chemischen Charakters eines Elementes bedingen würde; sie kennzeichnet die Rolle eines jeden Elementes in einem zusammengesetzten Körper.

Nur auf einer Eigenschaft solcher Art kann man ein System aufbauen. Ihre Brauchbarkeit dafür bliebe bestehen, auch wenn man später ermittelte, daß die Elemente selbst zusammengesetzte Körper sind[10]), eine Ansicht, die der Chemiker vielleicht nicht unberechtigt ist, zu hegen. Denn auch dann würde es notwendig sein, das Prinzip der Affinität oder etwas ihm Gleichwertiges als Grundlage für die Erklärung der chemischen Verbindungen anzunehmen.

Zurzeit ist es unmöglich, auf einfachere Elemente zurückzugehen. Deshalb müssen wir vorläufig von den Verwandtschaften und Eigenschaften, die bei den Elementen aufgefunden worden sind, ausgehen, um zu der Theorie ihrer Verbindungen zu gelangen*).

Zur Anwendung dieser Methode wollen wir jetzt nur das Element Kohlenstoff betrachten. Dieser Körper besitzt zwei Eigenschaften, die ihn besonders auszeichnen:

1. Er verbindet sich mit gleichen Zahlen**), Wasserstoff, Chlor, Sauerstoff, Schwefel usw.

2. Er verbindet sich mit sich selbst.

Diese beiden Eigenschaften erklären nach meiner Meinung alles, was für die organische Chemie charakteristisch ist. Dies wird aus meiner weiteren Darlegung klar hervorgehen.

Auf die zweite Eigenschaft ist, soviel ich weiß, hier zum ersten Male hingewiesen worden.

Deshalb wird man Beweise dafür fordern, daß sie wirklich eine Eigenschaft des Kohlenstoffs ist.

---

*) Dieser Absatz Ann. Chim. et de Phys. [3] **53**, 477, Zeile 16—21 von oben fehlt in der englischen Abhandlung.

**) Ebenda Zeile 11, 12 v. u. ist »d'équivalents« eingeschoben.

Man wird sie in folgendem finden: Welches Band hält die Verbindungen von 4, 6, 8, 10, 12 usw. Kohlenstoffmolekülen mit ebenso viel Äquivalenten Wasserstoff, Sauerstoff usw. zusammen? Man kann aus diesen Verbindungen vielleicht allen Wasserstoff und allen Sauerstoff entfernen und diese Elemente durch ebenso viele Äquivalente Chlor usw. ersetzen. Folglich ist der Kohlenstoff mit dem Kohlenstoff verbunden. Ferner liegt es auf der Hand, daß in diesen Verbindungen nicht der Wasserstoff das sie zusammenhaltende Element ist, denn man hat

$$C^2\begin{matrix}H^{11)}\\H\\H\\H\end{matrix}\quad \left(C^2\left|\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right|\right),\quad C^2\begin{matrix}\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\\\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\end{matrix}\quad \left(C^2\left|\begin{matrix}\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\\\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\end{matrix}\right.\right),\quad C^2\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\quad \left(C^2\left|\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right|\right)^{*)}.$$

Hier sind also die vier**) Wasserstoffe nicht durch eine wechselseitige Verwandtschaft untereinander gebunden, denn jedes Element Wasserstoff kann vom ersten bis zum letzten durch ein Element Chlor ersetzt werden. Im Gegensatz dazu sind die Sauerstoffatome zu Paaren untereinander gebunden (was ich später eingehender entwickeln werde), und nur je zwei Atome***) Sauerstoff können durch zwei Chloratome substituiert werden. Also:

$$C^2\begin{matrix}\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\\\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\end{matrix}\quad \left(C^2\left|\begin{matrix}\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\\\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\end{matrix}\right.\right),\quad C^2\begin{matrix}Cl\\Cl\\\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\end{matrix}\quad \left(C^2\left|\begin{matrix}\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\\\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\end{matrix}\right.\right),\quad C^2\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\quad \left(C^2\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\\\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\end{matrix}\right.\right)^{\dagger)}.$$

Ebenso ist es bei Substanzen, die Multipla von mit Wasserstoff usw. vereinigten C^2 enthalten.

---

*) Die drei eingeklammerten Formeln sind der französischen, die drei nicht eingeklammerten der englischen Abhandlung entnommen.

**) So lautet es in der englischen Abhandlung; in der französischen ist »molécules« eingeschaltet pag. 478 Zeile 12 v. o.

***) In der französischen Abhandlung ist »atoms« durch »molécules« ersetzt pag. 478 Zeile 18 v. o.

†) Die eingeklammerten Formeln sind der französischen, die nicht eingeklammerten der englischen Abhandlung entnommen. Die Klammern an den Cl der Formeln in der französischen Abhandlung wären besser weggeblieben, da sie nicht wie bei den O die Bindung von je zwei Cl untereinander ausdrücken sollen.

Wir wollen den umgekehrten Fall betrachten. Wenn die vier Wasserstoffe untereinander gebunden wären, hätten wir augenscheinlich das Recht, die Bildung folgender Körper zu erwarten

$$H^4\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\\Cl\end{matrix},\quad H^4\begin{matrix}Br\\Cl\\Cl\\Cl\end{matrix},\quad H^4\begin{matrix}Br\\Br\\Cl\\Cl\end{matrix}\ \text{und}\ H^4\begin{matrix}Br\\Br\\Br\\Cl\end{matrix},$$

$$(H^4\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right\},\quad H^4\left\{\begin{matrix}Br\\Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right\},\quad H^4\left\{\begin{matrix}Br\\Br\\Cl\\Cl\end{matrix}\right\},\quad H^4\left\{\begin{matrix}Br\\Br\\Br\\Cl\end{matrix}\right\})^{*)},$$

oder für Körper wie C^4H^4, C^6H^6, C^8H^8 usw. würde man natürlich erwarten, den Kohlenstoff durch Chlor unter Bildung von Körpern wie H^4Cl^4, H^6Cl^6, H^8Cl^8 usw. ersetzt zu sehen.

Allein diese Körper sind nicht nur unbekannt, sondern man könnte auch die ganze Geschichte des Wasserstoffs studieren, ohne ein einziges Beispiel zugunsten der Ansicht aufzufinden, daß Wasserstoff eine Verwandtschaft zu sich selbst besäße, wenn er mit einem anderen Elemente verbunden ist.

Im Gegensatz dazu bleibt der Kohlenstoff mit dem Kohlenstoff chemisch verbunden, während vielleicht acht Atome Wasserstoff durch acht Atome Chlor substituiert werden, wie in dem Naphtalin.

Die Umwandlung des Alkohols $C^4{}^{O-OH}_{H^5}$ **) und des Kohlenwasserstoffs C^4H^6 in C^4Cl^6 sind analoge Tatsachen.

Alle die zahllosen Beispiele von Chlorsubstitution beweisen dasselbe. Sie zeigen, daß sich zweifellos der Kohlenstoff mit dem Kohlenstoff chemisch verbindet, und zwar in sehr fester Weise. Diese Verwandtschaft des Kohlenstoffs zu sich selbst ist eine der stärksten, die der Kohlenstoff überhaupt äußert, sie ist vielleicht nur schwächer als seine Verwandtschaft zu Sauerstoff.

---

*) Die eingeklammerten Formeln sind der französischen Abhandlung pag. 478 entnommen.

**) In der englischen Abhandlung ist der Strich durch eine Punktlinie ersetzt: »$C^4{}^{O\cdots OH}_{H^5}$« pag. 110. Im nachfolgenden werden stets die in der später von *Couper* verfaßten französischen Abhandlung benutzten Formeln wiedergegeben.

Ein anderer hervorragender Charakterzug der Kohlenstoffverwandtschaft besteht darin, daß er sich in Verwandtschaftsgraden geltend macht, die sich um je zwei Einheiten voneinander unterscheiden; wie C^2O^2 und C^2O^4, C^4H^4 und C^4H^6, C^8H^8 und C^8H^{10} usw. Diese letzteren Verbindungen beweisen besonders einleuchtend, daß der Kohlenstoff nach geraden Atomzahlen Verbindungen eingeht.

Diese Eigenschaft wird noch deutlicher, wenn wir die Körper C^4H^4 und C^4H^5Cl oder $C^4\left\{\begin{matrix} Cl \\ H \\ H^4 \end{matrix}\right\}$ usw. miteinander vergleichen.

Noch viele solcher Beweisgründe könnte ich hinzufügen, während nichts dieser Annahme widerspricht. Diesem Umstand ist es auch zuzuschreiben, daß es unmöglich ist, Verbindungen der Form C^2H^3 oder C^4H^5 usw. zu isolieren.

Der Kohlenstoff besitzt nur zwei Verbindungsgrade, jeden zu zwei Atomen, eine Tatsache, die sich leicht auf dem ganzen Gebiete der organischen Chemie verfolgen läßt. Diese Grundeigenschaft des Elements kann gesetzmäßig für alle seine Verbindungen zwei große Typen liefern.

Der erste Typus wird nC^2M^4 sein.

Der zweite Typus wird $nC^2M^4 - mM^2$ *) sein, wo m eine kleinere Zahl als n ist**).

Als Beispiele für den ersten Typus kann man die Äthylalkohole, ihre Äther und die Fettsäuren anführen.

So hat der Holzgeist die Formel

$$C^2\left\{\begin{matrix} O—OH \\ H^3 \end{matrix}\right\},$$

und der Alkohol

$$\left.\begin{matrix} C^2\left\{\begin{matrix} O—OH \\ H^2 \end{matrix}\right. \\ | \\ C^2—H^3 \end{matrix}\right\}.$$

Man bemerkt an diesen Beispielen, daß die Bindekraft von jedem Doppelatom Kohlenstoff gleich vier ist, dem höchsten Sättigungsgrad des Kohlenstoffs in allen seinen Verbindungen.

*) In der englischen Abhandlung pag. 111, Zeile 16 v. o. muß es »$nC^2M^4—mM^2$« statt »$nC^2M^4—mM$« heißen.

**) Dieser Nachsatz fehlt in der englischen Abhandlung.

Bei dem letzten Beispiel ist dies augenscheinlich. Denn wenn von den zwei Doppelatomen Kohlenstoff C^2 von jedem drei Einheiten der Vereinigungskraft zur Bindung von Wasserstoff und Sauerstoff verwendet werden, so bleibt für jedes C^2 noch eine Einheit dieser Kraft übrig, die zur Vereinigung der beiden Doppelatome C^2 miteinander verbraucht wird. Mithin gehören

$$\begin{array}{l} C^2—H^3 \\ | \\ C^2—H^3 \end{array}$$

oder was auf dasselbe hinauskommt

$$\begin{array}{l} C^2\begin{smallmatrix}\diagup O—OH \\ \diagdown H^2\end{smallmatrix} \\ | \\ C^2—H^3 \end{array}$$

zum Typus nC^2M^4.

Wiederum kann man die den Elementen innewohnenden Eigenschaften benutzen, um die Körper in primäre, sekundäre, tertiäre usw. einzuteilen [12]). Diese kann man als so viele Klassen der Zusammensetzung betrachten. So ist C^4H^6 eine primäre Verbindung, sie gehört zur ersten Klasse der Zusammensetzung. Aber $C^4\begin{smallmatrix}O—OH \\ H^5\end{smallmatrix}$ *) ist eine sekundäre Verbindung oder gehört zur zweiten Klasse der Zusammensetzung. C^2O^2 und C^2O^4 sind primäre, während $C^2O^4—O^2H^2$ und $C^2O^4—O^2K^2$ **) sekundäre Verbindungen sind.

Eine primäre Verbindung ist demnach nC^2 vereinigt mit nM^4 oder $nM^4 — mM^2$ und zwar der Art, daß die Bindungsenergie des Komplementes (nM^4, usw.) weder potentiell, noch aktuell die von nC^2 übersteigt.

Eine sekundäre Verbindung ist eine solche, bei der die Bindekraft des Komplements anstatt sich gänzlich auf nC^2 zu werfen, sich noch auf eines oder mehrere Elemente erstreckt.

Nach demselben Prinzip ergeben sich tertiäre Verbindungen usw.

Diese Klassen der Zusammensetzung sollten eigentlich noch

*) $C^4\begin{smallmatrix}\diagup O....OH \\ \diagdown H^5\end{smallmatrix}$ in der englischen Abhandlung pag. 111.

** C^2O^4. 2 OH und C^2O^4. 2 OKa in der englischen Abhandlung pag. 111.

weiter in Unterabteilungen eingeteilt werden. Aber ich halte es augenblicklich für unnötig, hierauf näher einzugehen.

Man wird es jetzt verstehen, warum ein Alkohol zu dem Typus nC^2M^4, und warum ein freier Äther wie

$$\begin{array}{lcr} C^2 - \left\{ \begin{matrix} O - O \\ H^2 \quad H^2 \end{matrix} \right\} & & - C^2 \\ | & & | \\ C^2 - H^3 & & H^3 - C^2 \end{array}$$

zu demselben Typus gehört, sowie daß alle beide sekundäre Verbindungen sind.

Eine sekundäre Verbindung, d. h. ein Körper, der zur Zusammensetzung zweiter Klasse gehört, entsteht infolge einer besonderen Eigenschaft, die einem oder mehreren mit dem Kohlenstoff verbundenen Elementen zukommt. Dies ergibt sich aus dem Prinzip, das die Basis unserer rationellen Theorie bildet.

In dem vorliegenden Beispiele ist eine gewisse Eigenschaft des Sauerstoffs der Grund der Bildung einer sekundären Verbindung. Diese Eigenschaft ist die Verwandtschaft, die ein gebundenes Sauerstoffatom gegenüber einem anderen ebenfalls gebundenen Sauerstoffatom zeigt[13].

Diese Verwandtschaft wird durch die elektrische*) Stellung des Elements näher bedingt, mit denen die beiden Sauerstoffatome verbunden sind.

Diese Eigenschaft bewirkt, daß in den organischen Verbindungen die Sauerstoffatome immer in Paaren auftreten.

Wenn zum Beispiel, bei Annahme der Verwandtschaftskraft zwei für Sauerstoff, zwei Moleküle

$$\begin{array}{l} C^2 \left\{ \begin{matrix} O \\ H^2 \end{matrix} \right. \\ | \\ C^2 - H^3 \end{array} \quad \text{(besser in der engl. Abh. pag. 112} \quad \begin{array}{l} C^2 \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown H^2 \end{matrix} \\ \vdots \\ C^2 \cdots H^3 \end{array} \text{)}$$

in Freiheit gesetzt werden, so veranlassen die freien Affinitäten des Sauerstoffs die sofortige Vereinigung dieser Moleküle. Die Ursache der Vereinigung zweier Moleküle C^2H^3 wurde schon weiter oben erörtert. In den beiden Fällen ist die Ursache der Vereinigung der betreffenden Moleküle insofern

*) In der französischen Abhandlung pag. 482 steht »l'état (électrique?)«, in der englischen »electric position« ohne Fragezeichen.

verschieden, als sie in dem einen Fall in einer besonderen Eigenschaft des Kohlenstoffs, in dem anderen in einer besonderen Eigenschaft des Sauerstoffs zu suchen ist.

Die hier über die Natur des Sauerstoffs entwickelte Ansicht befindet sich, nach meiner Überzeugung, allein in Übereinstimmung mit den Reaktionen, in denen die Eigenschaften dieses Elementes zum Ausdruck gelangen.

Zum Beispiel leite man den Dampf von Schwefelsäureanhydrid in wasserfreien Äther. Dann wird sich folgendermaßen die Reaktion abspielen:

$$S^2 \begin{cases} O \\ O \\ O^2 \\ O^2 \end{cases} {}^{*)} \quad \text{wird in Bindung treten mit} \quad C^4 \begin{cases} O \\ H^5 \end{cases} \cdots \begin{cases} O \\ H^5 \end{cases} C^4,$$

die zwei Sauerstoffatome der Schwefelsäure und die zwei Sauerstoffatome des Äthers befinden sich in verschiedenen (vielleicht verschiedenen elektrischen) Zuständen, sie lösen wechselseitig ihre früheren Affinitäten und vereinigen sich zu neuen Sauerstoffatomen, die (elektrisch?) verschieden sind von den Sauerstoffatomen der reagierenden Verbindungen.

Man kann erwarten, daß sich derselbe Vorgang zwischen Säuren und Basen abspielt. Der Sauerstoff einer Säure vereinigt sich mit dem (elektrisch?) verschiedenen Sauerstoff des Wassers. Der Sauerstoff einer Base hat nach demselben Gesetz eine Verwandtschaft zu dem elektrisch verschiedenen Sauerstoff des Wassers.

Man wird beobachten:

1. Daß der Sauerstoff des Wassers einer Säure nur durch den einer Base verdrängt werden kann und umgekehrt.

2. Es ist hervorzuheben, daß *es nicht* das Metall einer Base *ist*, das mit dem Wasserstoff einer Säure seinen Platz wechselt. Denn, wenn das der Fall wäre, so würde die Verwandtschaft des Sauerstoffs des Metalls und ebenso die des Sauerstoffs der Säure *größer sein für den Sauerstoff des Wassers*, als die Verwandtschaft des Wasserstoffs zu eben diesem Sauerstoff. Aber dem ist nicht so, es ist gerade

---

*) In der französischen Abhandlung pag. 482 sind in der Formel $S^2 \begin{cases} O^2 \\ O^2 \end{cases}$ zwei O irrtümlich weggelassen.

umgekehrt. Wenn ein Atom Wasserstoff dem Hydrat einer Säure oder Base entzogen wird, so ist es stets von einem Sauerstoffatom begleitet. Es ist also klar, daß die Verwandtschaft zwischen positiven und negativen Sauerstoffatomen schwächer ist, als die Verwandtschaft, die diese Atome mit denen anderer Elemente in primären Verbindungen zusammenhält.

Daraus folgt, daß man das Äquivalent des Sauerstoffs unmöglich verdoppeln darf, wenn man nicht will, daß sich die chemischen Äquivalente in direktem Widerspruch zu jeder chemischen Wahrheit oder zu der wesentlichen Charaktereigenschaft eines Elementes befinden.

Kohlenstoff unterscheidet sich in dieser Hinsicht völlig vom Sauerstoff. Man kennt keine Reaktion, bei der sich C^2 in zwei Teile zerlegte. Deshalb ist es folgerichtig, mit *Gerhardt* C^2 einfach C zu schreiben, indem man annimmt, daß das Äquivalent des Kohlenstoffs (12) ist.

Dieser Wert des Atomgewichtes wird in dem folgenden Teil meiner Abhandlung ausschließlich verwendet werden.

Da die Elemente Schwefel, Selen usw. in ihren Eigenschaften dem Sauerstoff und nicht dem Kohlenstoff ähnlich sind, so wird man notwendig den ihnen gewöhnlich zugeschriebenen Äquivalentwert beibehalten müssen.

Ich habe nun gezeigt, daß der gewöhnliche Alkohol $C^2H^6O^2$, der gewöhnliche Äther und der Kohlenwasserstoff C^2H^6 zu dem Typus nCM^4 gehören. Die Erscheinungen, die zu dieser Ansicht über die Konstitution der genannten Verbindungen nötigen, führen zu derselben Ansicht für die anderen Alkohole, die Glykole, die Säuren und die Äther dieser Reihen.

Der Propylalkohol ist

$$\left.\begin{array}{l} C\begin{cases} O-OH \\ H^2 \end{cases} \\ | \\ C-H^2 \\ | \\ C-H^3 \end{array}\right\} \quad \left(\begin{array}{l} C\begin{array}{l} \diagup O\cdots OH \\ \diagdown H^2 \end{array} \\ \vdots \\ C\cdots H^2 \\ \vdots \\ C\cdots H^3 \end{array} \quad \text{in der englischen Abhandlung} \right)$$

wobei man bemerken wird, daß das zwischen den beiden anderen liegende Kohlenstoffatom, da es mit diesen beiden chemisch verbunden ist, seine Bindekraft für den Wasserstoff, den Sauerstoff usw. auf zwei vermindert hat. Denn eine seiner

Bindekräfte ist durch das auf seiner einen, eine zweite durch das auf seiner anderen Seite stehende Kohlenstoffatom beansprucht.

Die primären Verbindungen sollten streng genommen in einer mit ihrer Komplikation fortschreitenden Reihenfolge aufgezählt werden.

Der Typus nCM^4 wird dann in der Tat zu dem Typus CM^4. Aber diese Aufzählung scheint keinen großen praktischen Nutzen zu bieten, und es ist vielleicht vorzuziehen, den Typus auf eine unbestimmte Weise zu bezeichnen, indem man »n« dem wahren Typus CM^4 vorsetzt.

Der Butylalkohol ist von diesem Gesichtspunkte aus darzustellen durch die Formel

$$\begin{array}{l} C\begin{cases} O-OH \\ H^2 \end{cases} \\ \;| \\ C-H^2 \\ \;| \\ C-H^2 \\ \;| \\ C-H^3 \end{array} \qquad \left(\begin{array}{l} C\langle^{O \cdots OH}_{H^2} \\ \;\vdots \\ C\cdots H_2 \\ \;\vdots \\ C\cdots H^2 \\ \;\vdots \\ C\cdots H^3 \end{array}\right)$$

und so weiter die ganze Reihe dieser Alkohole. Die Konstitution der Äther ist nicht weniger klar:

$$\begin{array}{lll} C\begin{cases} O \\ H^2 \end{cases} & \!\!\!-\!\!-\!\!-\!\!- & \begin{rcases} O \\ H^2 \end{rcases}C \\ \;| & & \quad\;\; | \\ C-H^2 & & H^3-C \\ \;| & & \\ C-H^2 & & \\ \;| & & \\ C-H^3 & & \end{array} \qquad \left(\begin{array}{lll} C\langle^{O}_{H^2} & \cdots\cdots & {}^{O}_{H^2}\rangle C \\ \;\vdots & & \quad\;\;\vdots \\ C\cdots H^2 & & H^3\cdots C \\ \;\vdots & & \\ C\cdots H^2 & & \\ \;\vdots & & \\ C\cdots H^3 & & \end{array}\right)^{*)}$$

stellt den gemischten Butyläthyläther dar.

Ameisensäure wird durch die Formel

$$C\begin{cases} O-OH \\ O^2 \\ H \end{cases} \qquad \left(C \begin{array}{l} \cdot\cdot\; O\cdots OH \\ \cdots\; O^2 \\ \cdot\cdot\; H \end{array}\right),$$

---

*) Die Formel ist in der englischen Abhandlung pag. 114 auf der rechten Seite nicht fehlerfrei gedruckt, es fehlen die Punktreihen zwischen den beiden C und zwischen H^3 und C.

Essigsäure durch die Formel

$$\left.\begin{array}{l} C\left\{\begin{array}{l}O-OH\\O^2\end{array}\right.\\ |\\ C-H^3\end{array}\right\} \qquad \left(\begin{array}{l} C\left<\begin{array}{l}O\cdots OH\\O^2\end{array}\right.\\ \vdots\\ C\cdots H^3\end{array}\right)$$

dargestellt.

Propionsäure ist:

$$\left.\begin{array}{l} C\left\{\begin{array}{l}O-OH\\O^2\end{array}\right.\\ |\\ C-H^2\\ |\\ C-H^3\end{array}\right\} \qquad \left(\begin{array}{l} C\left<\begin{array}{l}O\cdots OH\\O^2\end{array}\right.\\ \vdots\\ C\cdots H^2\\ \vdots\\ C\cdots H^3\end{array}\right).$$

Die Konstitution des Glykols wird wie folgt dargestellt:

$$\left.\begin{array}{l} C\left\{\begin{array}{l}O-OH\\H^2\end{array}\right.\\ |\\ C\left\{\begin{array}{l}H^2\\O-OH\end{array}\right.\end{array}\right\} \qquad \left(\begin{array}{l} C\left<\begin{array}{l}O\cdots OH\\H^2\end{array}\right.\\ \vdots\\ C\left<\begin{array}{l}H^2\\O\cdots OH\end{array}\right.\end{array}\right)$$

und Oxalsäure

$$\left.\begin{array}{l} C\left\{\begin{array}{l}O-OH\\O^2\end{array}\right.\\ |\\ C\left\{\begin{array}{l}O^2\\O-OH\end{array}\right.\end{array}\right\} \qquad \left(\begin{array}{l} C\left<\begin{array}{l}O\cdots OH\\O^2\end{array}\right.\\ \vdots\\ C\left<\begin{array}{l}O^2\\O\cdots OH\end{array}\right.\end{array}\right).$$

In bezug auf diese Säuren darf man vielleicht annehmen, daß die Moleküle zwei Pole haben, daß das Sauerstoffatom, das in der Nähe des einen oder vielleicht beider Pole gelagert ist und nahe zweier miteinander verbundener Sauerstoffatome, die keine sekundäre Verbindung bilden, sich in einem Zustande großer Verwandtschaft zu basischem Sauerstoff befindet.

Die Analogie mit den elektrischen Polen verlangt es vielleicht, allen negativen Sauerstoff auf der einen Seite des Moleküls angehäuft anzunehmen. In diesem Falle wird es vorzuziehen sein, die Oxalsäure durch folgende Formel darzustellen:

$$\left.\begin{array}{l} C\left\{\begin{array}{l}O^2\\O^2\end{array}\right.\\ |\\ C\left\{\begin{array}{l}O-OH\\O-OH\end{array}\right.\end{array}\right\} \qquad \left(\begin{array}{l} C\left<\begin{array}{l}O^2\\O^2\end{array}\right.\\ \vdots\\ C\begin{array}{l}\cdots O\cdots OH\\ \cdots O\cdots OH\end{array}\end{array}\right).$$

Wie dem auch sei, die rationelle Methode der Untersuchung führt zu dem Gesetz, daß in Säuren vom Typus nCM^4 zwei Atome Sauerstoff, verbunden zu einem primären Teil desselben Moleküls, möglichst nahe dem negativen Sauerstoff vorhanden sein müssen, um in diesem Sauerstoff den negativen Zustand, worin er sich befindet, zu bewirken.

Dies ist nur ein besonderer Fall eines allgemeinen Gesetzes, denn er zeigt im allgemeinen an, wie der elektropositive oder elektronegative Wert der Elemente in Verbindungen sich gegenseitig beeinflussen und bestimmen.

Dieses Gesetz ist verschieden von der elektro-chemischen Hypothese, die die Chemiker früher verteidigten, die aber noch niemals vorher eine gründliche Anwendung in der organischen Chemie erfahren hat.

Das hier von mir bestimmt ausgesprochene Gesetz steht in vollkommenem Einklang mit der von mir verteidigten Theorie, von der es sich in einfacher Weise ableitet.

Aber kehren wir zu den Formeln der wichtigsten Verbindungen zurück.

Das Glycerin wird ausgedrückt durch die Formel

$$\left.\begin{array}{l} C\left\{\begin{array}{l} O-OH \\ O-OH \\ H \end{array}\right. \\ | \\ C\ H^2 \\ | \\ C\left\{\begin{array}{l} H^2 \\ O-OH \end{array}\right. \end{array}\right\} \qquad \left(\begin{array}{l} C\begin{array}{l} \diagup O\cdots OH \\ \cdots O\cdots OH \\ \diagdown H \end{array} \\ \vdots \\ C\cdots H^2 \\ \vdots \\ C\begin{array}{l} \diagup H^2 \\ \diagdown O\cdots OH \end{array} \end{array}\right).$$

und die Glycerinsäure durch die Formel

$$\left.\begin{array}{l} C\left\{\begin{array}{l} H \\ O-OH \\ O-OH \end{array}\right. \\ | \\ C\ H^2 \\ | \\ C\left\{\begin{array}{l} O^2 \\ O-OH \end{array}\right. \end{array}\right\} \qquad \left(\begin{array}{l} C\begin{array}{l} \diagup H \\ \cdots O\cdots OH \\ \diagdown O\cdots OH \end{array} \\ \vdots \\ C\cdots H^2 \\ \vdots \\ C\begin{array}{l} \diagup O^2 \\ \diagdown O\cdots OH \end{array} \end{array}\right).$$

Glykose [14]) ist vielleicht noch zu wenig untersucht, um genügend viele Tatsachen zu endgültiger Feststellung ihrer Formel zu

gewähren. Nimmt man jedoch Schleimsäure[14]) und Zuckersäure[14]) als Ausgangspunkte, so können die Substanzen einstweilen durch folgende Formeln dargestellt werden:

```
              ⎧    ⎧H             ⎫        H
              ⎪  C ⎨O—OH          ⎪      C ⟨ O····OH
              ⎪    ⎩H             ⎪        H
              ⎪                   ⎪
              ⎪  C ⎧O—OH          ⎪      C ⟨ O····OH
              ⎪    ⎩H             ⎪        H
              ⎪                   ⎪
              ⎪  C ⎧O—OH          ⎪      C ⟨ O····OH
die Säuren   ⎨    ⎩H             ⎬   (    H              ⎬)*),
              ⎪    ⁄ O—OH         ⎪        ⁄ O····OH
              ⎪  C                ⎪      C
              ⎪    ⟍ O²           ⎪        ⟍ O²
              ⎪  C                ⎪      C
              ⎪    ⟍ O²           ⎪        ⟍ O²
              ⎪  C ⟨ O—H          ⎪      C ⟨ O····OH
              ⎩      O—H          ⎭          O····OH

              ⎧    ⎧H             ⎫      ⎧   H
              ⎪  C ⎨O—OH          ⎪      ⎪ C ⟨ O····OH
              ⎪    ⎩H             ⎪      ⎪   H
              ⎪                   ⎪      ⎪
              ⎪  C ⎧O—OH          ⎪      ⎪ C ⟨ O····OH
              ⎪    ⎩H             ⎪      ⎪   H
              ⎪                   ⎪      ⎪
              ⎪  C ⎧O—OH          ⎪      ⎪ C ⟨ O····OH
              ⎪    ⎩H             ⎪      ⎪   H
Glykose      ⎨                   ⎬   (  ⎨                    ***).
              ⎪  C ⎧O—OH          ⎪      ⎪ C ⟨ O····OH
              ⎪    ⎩H             ⎪      ⎪   H
              ⎪                   ⎪      ⎪
              ⎪  C ⎧O—OH          ⎪      ⎪ C ⟨ O····OH
              ⎪    ⎩H             ⎪      ⎪   H
              ⎪                   ⎪      ⎪
              ⎪    ⎧O—OH **)      ⎪      ⎪    O····OH
              ⎪  C ⎨O—OH          ⎪      ⎪ C ⟨ H
              ⎩    ⎩H             ⎭      ⎩    O····OH
```

---

*), **), ***) Diese Anmerkungen siehe nächste Seite.

Man erkennt leicht, daß alle diese Verbindungen zum Typus nCM^4 gehören.

Ich könnte noch die Formeln vieler anderer Verbindungen hinzufügen, zum Beispiel die der Weinsäure[14]):

$$\left.\begin{array}{l} C\begin{cases} O-OH \\ O^2 \end{cases} \\ | \\ C\begin{cases} H \\ O-OH \end{cases} \\ | \\ C\begin{cases} O-OH \\ H \end{cases} \\ | \\ C\begin{cases} O^2 \\ O-OH \end{cases} \end{array}\right\} \qquad \left(\begin{array}{l} C\diagup O \cdots OH \\ \;\;\diagdown O^2 \\ \vdots \\ C\diagup H \\ \;\;\diagdown O \cdots OH \\ \vdots \\ C\diagup O \cdots OH \\ \;\;\diagdown H \\ \vdots \\ C\diagup O^2 \\ \;\;\diagdown O \cdots OH \end{array}\right) \dagger)$$

und die der zweibasischen Tartrelsäure, die aus der Weinsäure beim Erhitzen entsteht, der daher vielleicht folgende Formel zukommt:

$$\left.\begin{array}{l} C\begin{cases} O-OH \\ O^2 \end{cases} \\ | \\ C\begin{cases} H \\ \diagdown \end{cases} \\ | \qquad O^2 - \\ C\begin{cases} \diagup \\ H \end{cases} \\ | \\ C\begin{cases} O^2 \\ O-OH \end{cases} \end{array}\right\} \qquad \left(\begin{array}{l} C\diagup O \cdots OH \\ \;\;\diagdown O^2 \\ \vdots \\ C\diagup H \\ \;\;\diagdown \\ \vdots \qquad O^2 \\ C\diagup \\ \;\;\diagdown H \\ \vdots \\ C\diagup O^2 \\ \;\;\diagdown O \cdots OH \end{array}\right) \dagger\dagger).$$

*) In der englischen Abhandlung ist in der Säureformel pag. 116 am 4. Kohlenstoffatom, von oben gezählt, OH ausgelassen.

**) In der französischen Abhandlung steht an dieser Stelle pag. 487 irrtümlich »H« statt »O—OH«.

***) In der englischen Abhandlung sind irrtümlich die vertikalen Punktreihen zwischen den sechs Kohlenstoffatomen weggelassen.

†) In der englischen Abhandlung ist pag. 116 das am 3. Kohlenstoffatom von oben stehende »H« durch eine Punktlinie mit dem »OH« verbunden.

††) Die englische Abhandlung schließt pag. 116 hier mit dem Satze: »Ich habe die Absicht, in einer zukünftigen Mitteilung den zweiten Typus zu besprechen und meine Ansichten auf die Cyanverbindungen usw. anzuwenden.« Dagegen schließt die französi-

In einer anderen Abhandlung werde ich mich mit dem zweiten Typus beschäftigen.

Hier will ich nur noch beifügen, wie ich die Konstitution der wichtigsten Cyanverbindungen auffasse.

Ganz denen ähnliche Erwägungen, die mich dazu veranlassen, 4 als Grenzwert der Verbindungsfähigkeit des Kohlenstoffs anzunehmen, führen mich dazu, dem Stickstoff als Grenzwert die Verbindungsfähigkeit 5 zuzuerteilen. Der erste Verwandtschaftsgrad dieses Elementes findet sich im Ammoniak, er beträgt 3. Der zweite Verwandtschaftsgrad 5 findet sich in anderen chemischen Verbindungen, in dem Chlorid und in dem Oxyd des Ammoniums, sowie in der Salpetersäure.

Es folgt daraus, daß Kohlenstoff und Stickstoff beide nach den Grenzwerten ihrer Verbindungsfähigkeit miteinander vereinigt eine Substanz bilden müssen, deren freie Affinität sich noch dadurch betätigen kann, daß sie ein Äquivalent Wasserstoff oder ein Äquivalent eines anderen Elementes binden kann.

Dann wird die Formel für Cyanwasserstoffsäure[15]) die folgende sein:

$$\left.\begin{matrix} H \\ C \end{matrix}\right\} Az.$$

Cyansäure[15]) wird die Formel haben:

$$\left.\begin{matrix} HO-O \\ C \end{matrix}\right\} Az$$

und Cyanursäure[15]):

$$\begin{matrix} HO-O-Az-C-Az-O-OH \\ \quad\quad | \quad\quad\quad | \\ \quad\quad C \diagdown\ Az\left\{\begin{matrix} C \\ O-OH \end{matrix}\right. \end{matrix}$$

In dieser letzten Formel sind die Kohlenstoff- und die Stickstoffatome durch 2 Verwandtschaftseinheiten verbunden und nicht durch 4, wie in beiden vorhergehenden Beispielen.

---

sche Abhandlung mit der Anwendung dieser Betrachtungen auf die Ableitung der Strukturformeln einiger Cyanverbindungen.

Archibald Scott Couper.

A. S. Couper gehörte zu den Forschern, die der Valenztheorie in der organischen Chemie den Weg bahnten. Nur wenig später, aber unzweifelhaft unabhängig von *Aug. Kekulé* sprach *Couper* die Annahme von der Verkettung der Kohlenstoffatome aus und entwickelte für eine ganze Anzahl organischer Verbindungen, unter denen sich sehr verwickelt zusammengesetzte Substanzen befanden, wahre Strukturformeln in unserem heutigen Sinne des Wortes.

In der Geschichte der organischen Chemie ist *Couper* eine meteorartige Erscheinung. Seine wichtigen Abhandlungen sind innerhalb eines Jahres veröffentlicht worden, und über seine Herkunft, sowie über seine Schicksale war man bis vor kurzer Zeit völlig in Unkenntnis. Erst *Alexander Crum Brown*, der sich, durch den Verfasser dieser Zeilen veranlaßt, mit *Couper*s Lebensgeschichte beschäftigte, gelang es, das darüber lastende Dunkel aufzuhellen.

Archibald Scott Couper war ein Schotte. Er wurde am 31. März 1831 zu Townhead, Kirkintilloch in der Grafschaft Dumbarton — ungefähr sechs Meilen nordöstlich von Glasgow — geboren, wo sein Vater eine große Baumwollweberei besaß. *Couper* begann seine Universitätsstudien 1851 in Glasgow, setzte sie kurze Zeit in Berlin und später in Edinburgh fort. In dieser Periode beschäftigte er sich hauptsächlich mit alten Sprachen und Philosophie. Erst im Herbst 1854 oder im Frühjahr 1855 begann er, sich in Berlin den Naturwissenschaften, besonders der Chemie zuzuwenden. Er hörte damals bei *Rammelsberg* und bei *Sonnenschein*, in dessen Privatlaboratorium er auch an analytisch-chemischen Übungen teilnahm.

Im August 1856 siedelte *Couper* nach Paris über, um sich bei *Adolf Wurtz* weiter auszubilden. In der Zeit von August 1857 bis Juni 1858 legte *Couper* der Pariser Akademie der Wissenschaften drei Abhandlungen vor. Die erste: „Untersuchungen über das Benzol“ *), lehrte das Monobrombenzol

---

*) Compt. rend. **45**, 230—232 (10. August 1857).

und unser p-Dibrombenzol kennen. Sie schließt sich eng an die von *Wurtz* damals erreichte Umwandlung des Äthylenbromids in Glykol an und bezweckte den Ersatz des Broms in beiden Brombenzolen durch den Essigsäurerest mittels Silberacetat. Diese Versuche schlugen fehl. Die zweite Abhandlung: »Untersuchungen über Salicylsäure« *), zeigte, daß diese Säure mit Phosphorpentachlorid umgesetzt in das »Trichlorsphosphate de salicyle« übergeht, dessen Verhalten *Couper* genau beschreibt, eine ausgezeichnete experimentelle Leistung. Mehrere der besten damaligen Chemiker, darunter *Aug. Kekulé* **) und *Hermann Kolbe* ***) versuchten sich ohne Erfolg an dieser Reaktion, so daß *Couper*s Beobachtungen für falsch gehalten wurden, bis sich viel später ihre Richtigkeit herausstellte †). Aber auch theoretisch ist diese Arbeit *Couper*s insofern höchst bemerkenswert, als in ihr zum ersten Male eine Strukturformel für eine aromatische Substanz, für die Salicylsäure, aufgestellt wurde.

Die dritte und wichtigste Abhandlung *Couper*s: »Über eine neue chemische Theorie« ††) hatte *Wurtz* als Manuskript bereits in Händen, ehe das Heft von *Liebig*s Annalen am 19. Mai 1857 mit *Aug. Kekulé*s berühmter Abhandlung: »Über die Konstitution und die Metamorphosen der chemischen Verbindungen und die chemische Natur des Kohlenstoffs« †††) erschien. *Wurtz* hatte es verabsäumt, *Couper*s Manuskript rechtzeitig der französischen Akademie der Wissenschaften vorzulegen und damit *Couper* schwer geschädigt. *Couper* überwarf sich darüber mit *Wurtz* und bat *Dumas*, der französischen Akademie »Die neue chemische Theorie« in der Sitzung vom 18. Juni 1858 vorzulegen.

Dieser ersten kurzen Mitteilung »Über eine neue chemische Theorie« ließ *Couper* bald darauf unter derselben Überschrift eine ausführlichere Abhandlung in englischer

---

*) Compt. rend. **46,** 1107—1110 (7. Juni 1858). Diese Abhandlung veröffentlichte *Couper* mit dem analytischen Beweismaterial auch in englischer Sprache: Vgl. The Edinburgh New Philosophical Journal. News series, vol. 8, July to October 1858.

) *Liebig*s Annalen (1860) **117, 146.

***) *Liebig*s Annalen (1860) **115,** 183.

†) *Liebig*s Annalen (1885) **228,** 308; (1906) **346,** 286.

††) Compt. rend. **46,** 1157—1160 (14. Juni 1858).

†††) *Liebig*s Annalen **106,** 129—159. Vgl. auch *Ostwald*s Klassiker der exakten Naturwissenschaften Nr. 145.

Sprache*) folgen, die er dann mit Zusätzen versehen auch in den französischen Annalen der Chemie und Physik**) zum Abdruck brachte. Wenn auch die erste kurze Mitteilung die Theorie *Couper*s völlig klar zum Ausdruck bringt, so beansprucht die ausführliche Abhandlung in mehr als einer Hinsicht eine ganz besondere Bedeutung. Denn sie gewährt uns einen viel tieferen Einblick in seine Gedankenarbeit. Wir erkennen deutlich, wie nachhaltig *Couper* bei seinen chemischen Überlegungen von seinen philosophischen Studien beeinflußt wurde. Seine Beweisführung ist lebhaft, eindringlich, manchmal scharf absprechend, und seine Kritik entbehrt nicht der sarkastischen Ader.

Der wissenschaftliche Wert von *Couper*s Abhandlungen: »Über eine neue chemische Theorie«, liegt darin, daß er unabhängig von *Kekulé* die Hypothese von der Verkettung der Kohlenstoffatome aussprach, daß er im Gegensatz zu *Kekulé* sich für die Annahme der wechselnden Valenz erklärte, und daß er die Bindungsweise der Atome durch ihre Zeichen verbindende Linien veranschaulichte, so unsere heute übliche Schreibweise der Strukturformeln einführend.

Im Spätherbst 1858 von Paris nach Schottland zurückkehrend, erhielt *Couper* die zweite Assistentenstelle bei *Lyon Playfair* in Edinburgh. Kurz nach Antritt seiner Stellung mußte *Couper*, überarbeitet und wohl auch infolge der Erregung, in die ihn das verspätete Erscheinen seiner Abhandlung: »Über eine neue chemische Theorie« versetzt hatte, eine Nervenheilanstalt aufsuchen. Nach wenigen Monaten geheilt entlassen, zog er sich beim Fischen einen Sonnenstich zu, von dessen Folgen er sich nicht mehr erholte. Unfähig zu jeder geistigen Arbeit lebte *Couper* in seinem Vaterhaus und nach 1880 in dem bequem eingerichteten Hause Laurel Bank in Kirkintilloch, das seine ihn liebevoll pflegende Mutter erbauen ließ, um ihrem Sohne einen ganz ungestörten Wohnsitz zu verschaffen. Seinen Vater hat *Couper* schon Ende 1859 verloren.

*Couper*s Befinden besserte sich allmählich so weit, daß er imstande war, täglich Spaziergänge zu unternehmen, sich gelegentlich mit Freunden zu unterhalten und hier und da einen Brief zu schreiben. Wie so oft die Schotten, war *Couper* tief religiös veranlagt, auch hatte er große Freude an guter Musik.

---

*) Phil. Mag. Vol. **16**, 4th series (1858) 104—116.
) Ann. Chim. Phys. [3] **53 (1858) 467—469.

Unvermählt starb er am 11. März 1892, fast 60 Jahre alt in seiner schottischen Heimat im Hause Laurel Bank zu Kirkintilloch.

»In der Geschichte der organischen Chemie gebührt dem so schwer vom Schicksal heimgesuchten *Archibald Scott Couper* der Ehrenplatz neben seinem glücklicheren deutschen Fachgenossen *Friedrich August Kekulé.*«

Vgl. »Life and Chemical Work of *Archibald Scott Couper*«. By *Richard Anschütz*, Ph. D., L. L. D. Proceedings of the Royal Society of Edinburgh. Session 1908—1909 Vol. XXIX, Part. IV (Nr. 13) 194—273.

Archibald Scott Couper von *Richard Anschütz*, Archiv für die Geschichte der Naturwissenschaft und der Technik. Band I. 1909 S. 219—261.

Anmerkungen.

1) Sobald *Kekulé*, damals, Sommer 1858, noch Privatdozent in Heidelberg, die Abhandlung *Couper*s »Sur une nouvelle théorie chimique« in den Compt. rend. kennen gelernt hatte, machte er seine Ansprüche auf die wichtigsten darin ausgesprochenen Annahmen geltend. Schon der Bericht über die Sitzung der französischen Akademie am 30. August 1858 enthält *Kekulé*s Abhandlung: »Remarques de *M. Kekulé* à l'occasion d'une note de *M. Couper* sur une nouvelle théorie chimique«: Compt. rend. **47**, 378—380.

In mehreren der nachfolgenden Anmerkungen werden daher die Anschauungen *Couper*s mit denen *Kekulé*s zu vergleichen sein.

2) *Couper* zeigt sich in dieser Darlegung als Anhänger der Lehre von der wechselnden Valenz, wie man es heute ausdrückt. *Kekulé* weist darauf ausdrücklich hin, indem er sich schon damals in schroffem Gegensatz zu *Couper* für die Konstanz der Valenz der Elemente ausspricht. »Si *M. Couper* croit avoir découvert la cause de cette différence de basicité dans l'existence d'une espèce spéciale d'affinité, l'affinité de degré, je suis le premier à reconnaître que je n'ai aucun droit à lui contester cette priorité.« Vgl. Compt. rend. **47**, 380.

3) *Kekulé* hat es offenbar übersehen, daß *Couper* die Annahme der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs nicht für sich beansprucht, sondern die Annahme von der Verkettung der Kohlenstoffatome, von ihrer Fähigkeit, sich mit sich selbst zu verbinden, sonst würde er den Passus: »Déjà dans mon premier Mémoire (page 133), j'ai dit expressivement« usw. bis »CH_4, CCl_4 etc.« weggelassen oder anders gefaßt haben. Vgl. Compt. rend. **47**, 379.

4) Während *Couper* dem Kohlenstoff das Atomgewicht 12 beilegt, behält er aus eigenartigen theoretischen Betrachtungen, dem schwächsten Teil seiner Abhandlung, für Sauerstoff das Atomgewicht 8 bei. Würde *Couper*, wie *Gerhardt*, *Williamson*,

Odling und *Kekulé*, für Sauerstoff das Atomgewicht 16 angenommen haben, so hätten sich seine Strukturformeln der sauerstoffhaltigen Kohlenstoffverbindungen sicher Eingang verschafft, sie wären dann für die von ihm formulierten Substanzen mit unseren heutigen Strukturformeln identisch gewesen.

5) Diese allgemeinen Formeln von *Couper* für die — wie man es heute ausdrückt — gesättigten und ungesättigten Kohlenstoffverbindungen haben dem Verständnis große Schwierigkeiten bereitet. *Kekulé* hat sie völlig mißverstanden. Er hielt die Formel

$$nCM^4 - mM^2$$

für dieselbe Formel, die er für homologe Reihen gesättigter Kohlenstoffverbindungen aufgestellt hatte. Die Formel, die *Kekulé* wesentlich identisch mit der Formel *Couper*s nennt, enthält in den Compt. rend. **47, 379** einen Druckfehler, sie muß heißen

$$C_n H_{n\,(4-2)+2}$$

statt:

$$C_n H_{n\,(1-2)+2}.$$

In *Kekulé*s Abhandlung in *Liebig*s Annalen **106, 154** heißt es: »Die Anzahl der mit n Atomen Kohlenstoff, welche in dieser Weise« — einfach azyklisch gebunden — »aneinander gelagert sind, verbundenen Wasserstoffatome (chemische Einheiten) z. B. wird also ausgedrückt durch: $n\,(4-2)+2 = 2n+2$.« Setzt man in *Couper*s Formel, wie das *Kekulé* annimmt, $M = H$, so erhält man

$$nCH^4 - mH^2$$

wo $m < n$ ist. Dieser Ausdruck kann dasselbe geben, wie $C_n H_{2n+2}$, aber es ist nicht notwendig. Davon überzeugt man sich am besten durch ein Zahlenbeispiel. Es sei $n = 5$ und $m = 3$, so hat man

$$5\,CH^4 - 3\,H^2 = C_5H_{14}.$$

Diese Formel enthält also 2 H zuviel. Wählt man $n = 5$ und $m = 4$, so hat man

$$5\,CH^4 - 4\,H^2 = C_5H_{12},$$

in Übereinstimmung mit der Formel

$$C_n H_{2n+2},$$

wenn man darin $n = 5$ setzt.

Couper sagt aber auch ganz ausdrücklich, daß die Formel:

$$nCM^4$$

der Typus für alle Alkohole, fetten Säuren, Glykole usw. sei. *Butlerow* *) machte schon darauf aufmerksam, daß das nur dann verständlich sei, wenn das M in dieser Formel kein Element, sondern ganz allgemein eine Affinitätseinheit bedeute. Diese Erklärung macht in der Tat den Ausdruck zum »Typus« für alle azyklischen Kohlenstoffverbindungen mit einfachen Kohlenstoffbindungen.

Aber die zweite Formel *Couper*s

$$nCM^4 - mM^2$$

bereitet *Butlerow* wieder große Schwierigkeiten. Sie ist jedoch meiner Ansicht nach zu verstehen, wenn man dem ersten Glied des Ausdruckes seine Bedeutung als Typus der azyklischen Kohlenstoffverbindungen läßt und in M Affinitätseinheiten sieht. Werden von den Affinitätseinheiten der einfach gebundenen C-Atome $- mM^2$ weggenommen, $m < n$, so entstehen doppelt und dreifach gebundene Kohlenstoffatompaare mit weniger verfügbaren Affinitätseinheiten. Dann aber ist die Formel

$$mCM^4 - mM^2$$

der Typus für die ungesättigten und die zyklischen Kohlenstoffverbindungen. *Couper* führt das nicht weiter aus, sondern begnügt sich mit so kurzen Andeutungen, daß es allerdings nicht einfach ist, zu erkennen, was er unter seinen Formeln verstanden wissen wollte.

Als gleichwertig mit dem Symbol

$$nCM^4 - mM^2, \quad m < n,$$

stellt *Couper* noch das Symbol

$$nCM^4 + mCM^2$$

hin, in dem n gleich Null werden kann. Ich will es nicht erörtern, sondern nur darauf hinweisen, daß in ihm sowohl vier- als zweiwertiger Kohlenstoff vorkommt. Setzt man $n = 0$ und $m = 1$, so kann man z. B. auf dieses Schema das Kohlenoxyd zurückführen.

---

*) *Liebig*s Annalen **110**, 51—66 (Heft 1, herausgegeben den 16. April 1859).

6) In den Formeln für Methyl-, Äthylalkohol und den späteren für Propylalkohol, Äthyläther, Ameisensäure, Essigsäure, Glykol und Oxalsäure wird der Sauerstoff mit dem Atomgewicht 8 angenommen, aber zweiwertig, so daß die Formeln doppelt soviel O-Atome aufweisen, wie unsere heutigen Formeln dieser Substanzen, in die sie übergehen, bei Annahme von O = 16. In der zweiten Abhandlung begründet *Couper* seine Ansicht, bei O = 8 zu bleiben.

Hier sei noch auf die zweite Oxalsäureformel hingewiesen, in der *Couper* zuerst für eine Dicarbonsäure die Möglichkeit in Betracht zieht, daß die beiden —O—OH-Gruppen an ein und demselben C-Atom stehen.

7) *Couper*s Strukturformel der Salicylsäure ist der erste Versuch, für eine sogenannte aromatische Verbindung eine auf alle C-Atome sich erstreckende Strukturformel zu entwickeln. Nimmt man darin O = 16 an und ersetzt die Klammern durch Bindungsstriche, so entsteht die folgende Strukturformel:

```
       1
      C—H²
 2  //
C
  \\  3
      C—H
      |4
      C—H
 5  //
C
  \\  6
      C—OH
      |
      C<O
         OH
```

Vier Kohlenstoffatome, 2, 3, 4 und 5, sind darin ebenso miteinander gebunden angenommen, wie später in *Kekulé*s Benzolformel. Vgl. *Liebig*s Annalen (1906) **346**, 286.

8) Diesem Satz widersprach *Alexander Butlerow*, vgl. *Liebig*s Annalen (1859) **110**, 51. Allein er übersetzt ihn in einer Weise, die dem Sinn nicht ganz entspricht, wenn er sagt: »Die Aufstellung einer Theorie ist Zweck wissenschaftlicher Untersuchungen.« Die englische Abhandlung *Couper*s, die *Butlerow* nicht gekannt zu haben scheint, beginnt mit dem Satze: »The end of chemistry *is its theorie.*« In der französischen Übersetzung drückt *Couper* diesen Gedankengang folgendermaßen aus: »L'étude de la chimie doit avoir pour but l'établissement de la théorie de cette science.« »Meiner Ansicht nach« —

sagt *Butlorow* — »ist die Ausbildung einer Theorie die notwendige Folge vorhergegangener Untersuchungen, der Zweck aber ist eher die Kenntnis der Gesetze, nach welchen chemische Metamorphosen vor sich gehen.« *Couper* hätte gewiß nicht bestritten, daß die chemischen Untersuchungen Gesetze kennen lehren sollen. Allein die Gesetze müssen doch erklärt werden. Dazu bedarf es der Hypothesen, der Theorie. Das Endziel bleibt also doch, wie es *Couper* fordert, die Theorie, die die Gesetze begreiflich macht, wie *Dalton*s Atomtheorie die Gesetze der konstanten Zusammensetzung und der veränderlichen Verhältniszahlen.

Mit dem allgemeinen Satze, den *Couper* an die Spitze seiner Betrachtung stellt, leitet er die philosophische Untersuchung ein, in der er unter Berufung auf *Descartes* die verschiedenen in der Chemie geltenden Theorien, besonders die *Ch. Gerhardt*sche Typentheorie, darauf hin prüft, ob sie den an eine Theorie zu stellenden Anforderungen genügen.

Nicht umsonst hatte *Couper* in Glasgow und besonders in Edinburgh fleißig Philosophie getrieben und seine Begabung für philosophische Betrachtungen entwickelt. Daß ihn *Descartes*' Deduktionen vor allem angezogen haben mögen, kann nicht Wunder nehmen. Auch seine sarkastische Ader kommt in der Anwendung der Typentheorie auf die Sprache zum Ausdruck.

9) *A. Butlerow* nimmt den multiplen Typus $n\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$ von *Ch. Gerhardt* gegen *Couper* in Schutz: »Der Typus $n\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$, welchem *Couper* den Vorwurf macht, daß er in der Wirklichkeit nicht existiert, ist bestimmt, nicht die Molekulargruppierung, sondern nur die Idee der Teilung eines Körpers bei der doppelten Zersetzung auszudrücken, und es ist schwer einzusehen, warum er dabei selbständig existieren und die Körper, deren Teilung er darstellt, durch wirkliche Substitutionen hervorbringen sollte? Diese Teilung kann für einen und denselben Körper bei den verschiedenen Zersetzungen ebenfalls verschieden sein, jeder Teil des idealen Typus kann bald dem einen, bald dem anderen Teil des sich zersetzenden Körpers entsprechen; die Teilung aber bleibt immer als Tatsache stehen, und der Typus bleibt wahr, da er nur diese Tatsache ausdrückt.« *Liebig*s Annalen **110**, 53.

*Butlerow*s Einwendungen sind durchaus gerechtfertigt. *Couper* hätte von seinem Standpunkte aus auch die sogenannten »ge-

mischten Typen« verwerfen müssen. Sie hätten *Couper* die Bedeutung der *Gerhardt*schen »multiplen Typen« klar machen und ihm zeigen können, daß den gemischten Typen selbst ebenso wenig wirklich existierende Substanzen entsprechen wie den multiplen Typen. Trotzdem lassen sich von beiden Arten von Typen die Formeln von Verbindungen ableiten. Der den multiplen und gemischten Typen fehlende Zusammenhang wird durch die den Wasserstoff ersetzenden mehrwertigen Radikale hergestellt. Die so entstehenden Konstitutionsformeln sind von *Kekulé* und anderen noch lange nach Einführung der Strukturformeln mit Vorliebe angewendet worden.

10) Sehr kennzeichnend für *Couper*s grübelnden Verstand ist es, daß er sich auch die Frage nach den Folgen für sein System vorlegt, die die spätere Entdeckung haben könnte, daß die Elemente zusammengesetzt sind.

11) Während *Couper* in seiner kurzen Abhandlung: »Über eine neue chemische Theorie«, in den Compt. rend. sofort mit $C = 12$ arbeitet, schreibt er in seiner ausführlichen Abhandlung zunächst die Formeln mit $C = 6$. Selbst seine beiden allgemeinen Typen für die gesättigten und die ungesättigten Kohlenstoffverbindungen enthalten hier zunächst das Doppelatom C^2. Es ist das ein Zugeständnis, das *Couper* ähnlich wie *Kekulé* in seinen ersten Abhandlungen seinen Fachgenossen machte, denen die Formeln mit dem Doppelatom C^2, worin $C = 6$, geläufiger waren.

12) *Couper* deutet hier die Grundzüge einer Einteilung der Kohlenstoffverbindungen an, die von keiner Bedeutung für die organische Chemie geworden ist. Wohl aber erkennt man auch in diesem Versuche das bewußte Streben, die Einteilung auf andere Grundsätze zu basieren, als dies von *Gerhardt*s Typentheorie geschah.

13) Mit dieser Behauptung beginnt *Couper* die Erörterung der Gründe, warum er für Sauerstoff $O = 8$ beibehält. Die Vorstellungen *Couper*s von den elektrischen Zuständen der untereinander gebundenen Sauerstoffatome, z. B. in der Schwefelsäure, sind durchaus eigenartig, offenbar aber beeinflußt von der elektrochemischen Theorie von *Berzelius*. Allein bei der Salzbildung faßt *Couper* nur die Bildung aus Säure und Basis ins Auge. Seine Anschauungsweise ist hier in vollem Gegensatz zu *Gerhardt* ausgesprochen dualistisch.

Dagegen nimmt *Couper* für Kohlenstoff wie *Gerhardt* das Atomgewicht $C = 12$ an, weil man keine Reaktion kenne, bei

der sich C^2 ($C = 6$) in zwei Teile zerlege. Allein dasselbe Argument hätte *Couper*, wie schon *Butlerow*, siehe *Liebig*s Annalen **110**, 59, hervorhebt, auch für Sauerstoff zu $O = 16$ führen sollen.

Hätte sich *Couper* auch für Sauerstoff: $O = 16$ *Gerhardt*s Beweisführung nicht verschlossen, so würden seine Strukturformeln sicher viel rascher Eingang gefunden haben, als es in der Tat der Fall. Denn sobald man in diesen Formeln stets für O^2 nur O setzt, fallen sie bei den meisten von *Couper* gebrachten Beispielen mit unseren heutigen Strukturformeln zusammen.

14) Besonders kühn sind *Couper*s Versuche, für Glykose, Schleimsäure und Zuckersäure Strukturformeln aufzustellen. In der Tat ist *Couper*s Formel für Traubenzucker, sobald man darin O^2 durch O ersetzt, nichts anderes als die unserer heutigen Glykoseformel entsprechende Orthoaldehydformel. In der Geschichte des Traubenzuckers sollte daher *Couper*s Name nicht mehr vergessen werden.

Auf die Zuckersäure und Schleimsäure überträgt *Couper* seine Betrachtungen über die Anhäufung der beiden sauren Hydroxyle der Oxalsäure an einem Kohlenstoffatom und greift fehl. Für die Weinsäure läßt er diese Betrachtung beiseite und bringt eine Formel, die in die Strukturformel der Weinsäure übergeht, wenn man O^2 durch O ersetzt.

15) Am Schlusse seiner Abhandlung in den »Annales de chimie et de physique« formuliert *Couper* die Cyanwasserstoffsäure, die Cyansäure und die Cyanursäure als Beispiele stickstoffhaltiger Kohlenstoffverbindungen. In den Formeln der Blausäure und Cyansäure nimmt er den Stickstoff fünf- und den Kohlenstoff vierwertig an, wodurch Wasserstoff und Wasserrest an den Stickstoff treten. Die Formel:

$$HAzC \quad \text{oder} \quad HNC$$

für Blausäure ist also zuerst von *Couper* aufgestellt worden.

*Couper*s Cyansäureformel

$$HOOAzC \quad \text{oder} \quad HOONC$$

entspricht unserer Formel HONC für die der Cyansäure isomere Knallsäure.

Besonders bemerkenswert ist die Strukturformel für Cyanursäure, weil in ihr *Couper* bereits einen sechsgliedrigen, aus je drei abwechselnd einfach miteinander verbundenen Kohlenstoff- und Stickstoffatomen bestehenden Ring annimmt, in dem Kohlen-

stoff zwei- und Stickstoff dreiwertig wirkt. Vergleicht man *Couper*s Cyanursäureformel mit unseren für die Cyanursäure und die Isocyanursäure bevorzugten Formeln, so stellt sie eine dritte Formulierungsmöglichkeit dar. Um *Couper*s Cyanursäureformel bequemer mit den beiden anderen vergleichen zu können, setzt man O = 16 und schreibt statt Az für Stickstoff N.

```
HO—N—C—N—OH
   |     |
   C—N—C
     |
     OH
```

*Couper*s Formel für Cyanursäure.

```
N—C(OH)=N
||      |
C(OH)—N=C(OH)
```

Cyanursäure.

```
NH—CO—NH
|      |
CO—NH—CO
```

Isocyanursäure.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

Nr. 74. **Claude Louis Berthollet,** Untersuch. üb. die Gesetze d. Verwandtschaft. (1801.) Herausg. von W. Ostwald. (113 S.) ℳ 1.80.

» 75. **Axel Gadolin,** Abhandl. über die Herleitung aller kristallograph. Systeme mit ihren Unterabteilungen aus einem einzigen Prinzipe. (Gelesen den 19. März 1867.) Deutsch herausgeg. von P. Groth. Mit 26 Textfiguren und 3 Tafeln. (92 S.) ℳ 1.50.

» 86. **Michael Faraday,** Experimental-Untersuchungen über Elektrizität. III. bis V. Reihe. Elektrolyse. (1833.) Mit 15 Figuren im Text. Herausg. von A. J. von Oettingen. (104 S.) ℳ 1.60.

» 87. —— —— VI. bis VIII. Reihe. Elektrolyse. (1834.) Herausg. von A. v. Oettingen. Mit 48 Figuren im Text. (180 S.) ℳ 2.60.

» 88. **Joh. Friedr. Christian Hessel,** Kristallometrie oder Kristallonomie und Kristallographie, auf eigentümliche Weise und mit Zugrundelegung neuer allgemeiner Lehren der reinen Gestaltenkunde, sowie mit vollständiger Berücksichtigung der wichtigsten Arbeiten und Methoden anderer Kristallographen. (1830.) I. Bändchen. Mit 8 Tafeln. Herausgeg. von E. Hess. (192 S.) ℳ 3.—.

» 89. —— —— (1830.) II. Bändchen. Mit 3 Tafeln. Herausg. von E. Hess. (165 S.) ℳ 2.80.

» 92. **H. Kolbe,** Über den natürlichen Zusammenhang der organ. mit den unorganisch. Verbindungen, die wissenschaftliche Grundlage zu einer naturgemäßen Klassifikation der organ. chemischen Körper. (1859.) Herausgegeben von Ernst von Meyer. (42 S.) ℳ —.70.

» 94. **E. Mitscherlich,** Über das Verhältnis zwischen der chemischen Zusammensetzung u. der Kristallform arseniksaurer und phosphorsaurer Salze. (1821.) Herausgeg. von P. Groth. Mit 35 Figuren im Text. (59 S.) ℳ 1.—.

» 98. —— Über das Benzin und die Verbindungen desselben. (1834.) Herausgegeben von J. Wislicenus. (39 S.) ℳ —.70.

» 100. **G. Kirchhoff,** Emission u. Absorption: 1. Fraunhofersche Linien. (1859.) — 2. Zusammenhang zwischen Emiss. u. Absorption. (1859.) — 3. Verhältnis zwischen Emiss.- u. Absorptionsvermögen der Körper für Wärme u. Licht. (1860—1862.) Herausg. v. Max Planck. Mit dem Bildnis von G. Kirchhoff u. 5 Textfiguren. (41 S.) ℳ 1.—.

» 104. **C. M. Guldberg** und **P. Waage,** Untersuch. über die chemischen Affinitäten. Abhandl. aus den Jahren 1864, 1867, 1879. Übersetzt und herausg. von R. Abegg. Mit 18 Tafeln. (182 S.) ℳ 3.—.

» 114. **Alessandro Volta,** Briefe über tierische Elektrizität. (1792.) Herausg. von A. J. von Oettingen. (162 S.) ℳ 2.50.

» 118. —— Untersuch. über den Galvanismus. (1796—1800.) Herausgeg. von A. J. von Oettingen. (99 S.) ℳ 1.60.

» 124. **H. Helmholtz,** Abhandlungen zur Thermodynamik. Herausgegeben von Dr. Max Planck. (84 S.) ℳ 1.40.

» 125. **John Mayow,** Untersuch. üb. d. Salpeter u. d. salpetrigen Luftgeist, d. Brennen u. das Atmen. Hrsg. v. F. G. Donnan. (56 S.) ℳ 1.—.

» 132. **Thomas Andrews,** Kontinuität der gasförmigen und flüssigen Zustände der Materie und über den gasförmigen Zustand der Materie. Herausg. von A. v. Oettingen und Kenji Tsuruta aus Japan. Mit 12 Textfiguren. (82 S.) ℳ 1.40.

» 134. **Michael Faraday,** Experim.-Unters. Hrsg. v. A. J. v. Oettingen. XVI. u. XVII. Reihe. Gegen Contacttheorie. Mit 18 Textfig. (103 S.) ℳ 1.60.

» 136. —— —— XVIII. u. XIX. Reihe. Drehg. d. Polaris.-Ebene. Mit 11 Textfig. (58 S.) ℳ 1.20.

Nr. 137. **August Horstmann,** Abhandl. zur Thermodynamik chem. Vorgänge. Herausg. v. I. H. van't Hoff. Mit 4 Textfiguren. (72 S.) ℳ 1.20.

» 139. **C. M. Guldberg,** Thermodynamische Abhandl. über Molekulartheorie u. chemische Gleichgewichte. Drei Abhandlungen aus den Jahren 1867, 1868, 1870, 1872. Aus dem Norwegischen übersetzt und herausg. von R. Abegg. Mit 9 Textfiguren. (85 S.) ℳ 1.50.

» 145. **August Kekulé,** Über die Konstitution u. die Metamorphosen der chem. Verbindungen u. über die chem. Natur d. Kohlenstoffs. Untersuch. über aromatische Verbindungen. Herausgeg. von A. Ladenburg. Mit 2 Textfiguren u. einer Tafel. (89 S.) ℳ 1.40.

» 150. **Joseph Fraunhofer,** Bestimmung des Brechungs- und Farbenzerstreuungs-Vermögens verschied. Gläsarten in bezug auf die Vervollkommnung achromatischer Fernröhre. Herausgegeben von A. v. Oettingen. Mit einem Bildnis, 6 Figuren im Text und 2 Figuren auf einer Tafel. (36 S.) ℳ 1.20.

» 152. **Theodor von Grotthuß,** Abhandlungen über Elektrizität und Licht. Herausgegeben von R. Luther und A. v. Oettingen. Mit einem Bildnis und 5 Textfiguren. (199 S.) ℳ 3.—.

» 155. **Quintino Sella,** Abhandlungen zur Kristallographie. Herausgegeben von F. Zambonini in Neapel. Mit 8 Textfiguren. (44 S.) ℳ —.80.

» 160. **Svante Arrhenius,** Untersuchgn. über die galvanische Leitfähigkeit der Elektrolyte. Herausgeg. von Otto Sackur. Mit 6 Textfiguren. (153 S.) ℳ 2.50.

» 163. **J. H. Jellett,** Chemisch-optische Untersuchungen. Übersetzt von L. Frank. Herausgeg. von W. Nernst. Mit 6 Figuren im Text. (84 S.) ℳ 1.60.

» 170. **Adolf Wurtz,** Abhandlung über die Glycole oder zweiatomige Alkohole und über Äthylenoxyd als Bindeglied zwischen organischer und Mineralchemie. Aus dem Französischen übersetzt und mit Anmerkungen versehen von M. u. A. Ladenburg. Mit 1 Figur im Text. (96 S.) ℳ 1.80.

» 173. **Berthelot** und **L. Péan de Saint-Gilles,** Untersuchungen über die Affinitäten. Über Bildung und Zersetzung der Äther. Annales de Chimie et de Physique 3e série, Tome 65, p. 385; 66, p. 5 et 68, p. 225. Übersetzt u. herausgeg. von M. u. A. Ladenburg. Mit 2 Tafeln. (242 S.) ℳ 4.40.

» 174. **Wilhelm Koerner,** Über die Bestimmung des chemischen Ortes bei den aromatischen Substanzen. Vier Abhandlungen. Aus dem Französ. und Italien. übersetzt u. herausgeg. von G. Bruni in Padua und B. L. Vanzetti in Mailand. (132 S.) ℳ 2.40.

» 178. Physikalisch-chemische Abhandlungen **M. W. Lomonossows** (1741—1752). Aus d. Latein. u. Russ. mit Anmerkungen herausgeg. von B. N. Menschutkin u. Max Speter. Mit Lomonossows Bildnis u. 1 Fig. im Text. (61 S.) ℳ 1.20.

» 179. **Th. Graham,** Abhandlungen über Dialyse (Kolloide). Drei Abhandlungen. Herausgeg. von E. Jordis. Mit 6 Textabbildungen. (179 S.) ℳ 3.—.

» 183. **Archibald Scott Couper,** Über eine neue chemische Theorie. Herausgeg. von Richard Anschütz. Mit einem Bilde A. S. Coupers. (40 S.) ℳ 1.—.
